Beitrag zur Theorie des Anfärbens von Wolle und Seide.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Philosophischen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn.

Von

Kurt Quehl

aus Greiz.

BONN 1929.

Verein Studentenwohl e. V.

Berichterstatter:
Prof. Dr. Paul Pfeiffer

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern!

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. phil., Dr. Ing. e. h. Paul Pfeiffer, unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstand, für die stets bereite Unterstützung und die wertvollen Anregungen, sowie für das mir immer entgegengebrachte Wohlwollen meinen ehrerbietigsten Dank zu sagen.

Inhaltsübersicht.

Seite

I. Theoretischer Teil

Einleitung 1

a) Verhalten der Aminosäuren und Säureamide gegen Verbindungungen mit chromophoren Gruppen . . 2

b) Verhalten der Aminosäuren und Säureamide gegen Verbindungen mit auxochromen Gruppen 3

c) Verhalten der Aminosäuren und Säureamide gegen Farbstoffe 10

d) Anwendung der erhaltenen Resultate auf die Theorie der Färbevorgänge 17

II. Experimenteller Teil

I. Verbindungen des Glykokolls 19

1. Vereinigung mit β-Naphtalinsulfonsäure 19

2. Vereinigung mit 2,6-Naptholsulfonsäure 20

II. Verbindungen des Sarkosins 20

1. Vereinigung mit β-Naphtalinsulfonsäure 20

2. Vereinigung mit 2,6-Naphtolsulfonsäure 21

III. Verbindungen des Glycylglycins 22

1. Vereinigung mit β-Napthalinsulfonsäure 22

2. Vereinigung mit 2,6-Naphtolsulfonsäure 23

IV. Verbindungen des Sarkosinanhydrids 24

A. Vereinigungen mit Salzen 24

1. Vereinigung mit Calciumchlorid 24

2. Vereinigung mit Calciumbromid 25

3. Vereinigung mit Natriumbenzoat 26

4. Vereinigung mit p-toluylsaurem Natrium . . . 27

5. Vereinigung mit p-nitrobenzoesaurem Natrium . 27

6. Negative Versuche mit Natriumchlorid und Natriumacetat 29

7. Negative Versuche mit benzolsulfosaurem Natrium, α-naphtalinsulfosaurem Natrium, R-Salz und G-Salz 31

B. Vereinigungen mit Säuren 33

1. Vereinigung mit Perchlorsäure 33

2. Vereinigung mit Weinsäure 34
3. Vereinigung mit Zitronensäure 34
4. Vereinigungen m. p-Kresol-methyläther-sulfonsäure 35
5. Vereinigungen mit β-Naphtalinsulfonsäure . . 37
6. Vereinigung mit 2,6-Naphtolsulfonsäure . . . 38
7. Vereinigung mit der Säure des β-Naphtolorange 39
8. Vereinigung mit der Säure des Ponceau 2 R 40
9. Negative Versuche mit Schwefelsäure und Natriumbisulfat 41

V. Ammoniak-Additionsprodukte 42
A. Verbindungen der Ketone 43
1. Ammoniakverbindung des Resacetophenons . . 43
2. Ammoniakverbindung des Benzoylresorcins . . 43
3. Negative Versuche mit Päonol und Benzoylresorcin-p-methyläther 44
B. Verbindungen der Anthrachinone 45
1. Ammoniakverbindung des α-Oxy-anthrachinons 45
2. Ammoniakverbindung des β-Oxy-anthrachinons . 45
3. Ammoniakverbindung des Alizarins 46
4. Ammoniakverbindung des 1-Oxy-2 methoxyanthrachinons 46
5. Ammoniakverbindung des Chinizarins 46
6. Negativer Versuch mit Anthrachinon 47
C. Verbindungen der Azokörper 47
1. Ammoniakverbindung des p-Oxy-azobenzols . . 47
2. Negative Versuche mit Azobenzol, Phenylazo-p-kresol, 4-Oxy-1-phenyl-azonaphtalin und 2-Oxy-1-phenyl-azonaphtalin 48

VI. Piperidin-Additionsprodukte 48
A. Verbindungen der Ketone 49
1. Piperidinverbindung des Resacetophenons . . 49
2. Negativer Versuch mit Päonol 49
B. Verbindungen der Anthrachinone 49
1. Piperidinverbindung des α-Oxyanthrachinons . 49
2. Piperidinverbindung des β-Oxyanthrachinons . 49
3. Piperidinverbindung des Alizarins 50

4. Piperidinverbindung des 1-Oxy-2-methoxy-anthrachinons 50
5. Piperidinverbindung des Chinizarins 51
6. Negativer Versuch mit Anthrachinon 52
C. Verbindungen der Azokörper 52
1. Nichtisolierbare Produkte des p-Oxyazobenzols und des 4-Oxy-1-phenyl-azonaphtalins 52
2. Negative Versuche mit Azobenzol, Phenylazo-p-kresol und 2-Oxy-1-phenyl-azonaphtalin . . . 52
VII. Anlagerungsversuche mit Eisessig und Buttersäure . 53
VIII. Aufnahme von Schmelzkurven 53
A. Versuche mit p-Toluylsäure 53
1. p-Toluylsäure und Azobenzol 53
2. p-Toluylsäure und α-Methoxyanthrachinon . . 54
3. p-Toluylsäure und Acetylbiphenyl 54
B. Versuche mit β-Napthylamin 55
1. β-Naphtylamin und Azobenzol 55
2. β-Naphtylamin und α-Methoxy-anthrachinon . . 56
3. β-Naphtylamin und Acetylbiphenyl 56
IX. Färbeversuche mit Wolle und Seide 57
A. Versuche mit Wolle 57
1. Versuchsmethode 57
2. Extraktionen der Wolle mit Alkohol, Benzol und wässerigem Pyridin 58
3. Färbeversuch mit α-Oxyanthrachinon 59
4. Färbeversuch mit β-Oxyanthrachinon 59
5. Färbeversuche mit Alizarin 60
6. Färbeversuch mit Chinizarin 60
7. Färbeversuche mit 4-Oxy-1-phenyl-azonaphtalin 61
8. Färbeversuch mit 2-Oxy-1-Phenyl-azonaphtalin 61
B. Versuche mit Seide 62
1. Extraktionen der Seide mit Alkohol u. wässrigem Pyridin 62
2. Färbeversuch mit α-Oxyanthrachinon 63
3. Färbeversuch mit β-Oxyanthrachinon 63
4. Färbeversuch mit 4-Oxy-1-Phenyl-azonaphtalin 63
5. Färbeversuch mit 2-Oxy-1-phenyl-azonaphtalin 64

THEORETISCHER TEIL.

Einleitung.

Nach unseren heutigen Anschauungen besteht sowohl die Seidenfaser wie die Wollfaser aus Eiweißstoffen polypeptidartiger Struktur. Es sind also in der Seide und Wolle Aminogruppen, Carboxylgruppen und Säureamidgruppierungen enthalten, oder anders ausgedrückt: Seide und Wolle haben den chemischen Charakter von Aminosäuren und Säureamiden.

Will man nun eine Theorie der Färbevorgänge für Wolle und Seide entwickeln, so muß man zunächst einmal untersuchen, wie sich eigentlich einfache Aminosäuren und einfache Säureamide (als solche nimmt man zweckmäßig Dipeptidanhydrid) gegen Farbstoffe verhalten; ob sie mit diesen echte chemische Verbindungen geben oder etwa nur feste Lösungen. Sollten echte chemische Verbindungen zwischen Aminosäuren und Säureamiden einerseits und Farbstoffen andererseits existieren, so muß die nächste Aufgabe darin bestehen, ihre Konstitution zu bestimmen.

Nach dieser Richtung hin sind von P. Pfeiffer in Gemeinschaft mit Olga Angern[1]) und Liu Wang[2]) systematische Versuche angestellt worden, die ich in einigen wesentlichen Punkten erweitert habe.

Es soll nun über die bisher auf diesem Gebiete erzielten Resultate berichtet werden, wobei die eigenen Versuche systematisch eingeordnet werden sollen.

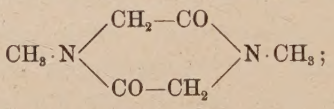
Bekanntlich enthält ein Farbstoff chromophore und auxochrome Gruppen. Die ersteren bedingen das „Farbig-

[1]) Zt. f. angew. Ch. **39,** 253 (1926).
[2]) „ „ „ **40,** 983 (1927).

sein“ der Farbstoffe, also ihre auswählende Lichtabsorption, die letzteren, zu denen vor allem NH_2, OH, COOH und SO_2OH gehören, die Haftintensität zur Faser [1]). Bei den zu beschreibenden Modellversuchen ist also zunächst das Verhalten der Aminosäuren und Säureamide gegen Chromophore, dann gegen Auxochrome und schließlich gegen Farbstoffe selbst zu untersuchen.

a) Verhalten der Aminosäuren und Säureamide gegen Verbindungen mit chromophoren Gruppen (d. h. gegen Chromogene).

Als Säureamid diente Sarkosinanhydrid



es besitzt einen scharfen Schmelzpunkt und eignet sich daher gut als Komponente bei der Aufnahme von Auftau-Schmelz-Diagrammen nach Rheinboldt [2]).

Dieses Säureamid verbindet sich nach der Aussage des Auftau-Schmelz-Diagramms nicht mit Azobenzol und p-Methoxyazobenzol (Versuche von O. Angern), auch nicht mit Xanthon und Alizarindimethyläther (Versuche von Liu Wang), sodaß also die chromophoren Gruppen keine Tendenz zur Addition an unser Säureamid haben.

Daß sich auch Aminosäuren indifferent gegen Chromogene verhalten, zeigt die Tatsache, daß sich nach O. Angern p-Methoxyazobenzol nicht mit Aminosäuren verbindet. Ein ähnliches Resultat ergaben meine eigenen Versuche, nach denen solche Verbindungen, welche die funktionellen Gruppen der Aminosäuren getrennt enthalten, also die Carbonsäuren und Amine (einschließlich Ammoniak) keine Affinität zu den chromophoren Gruppen besitzen. So zeigen die Auftau-Schmelz-Dia-

---

[1]) Außerdem auch noch eine Aenderung der Farbnuance.

[2]) H. Rheinboldt u. seine Schüler; J. pr. (2) **111,** 242 (1925); **112,** 187 (1926); C. **1926,** I, 2068; Zt. f. angew. Ch. **38,** 391, 970 usw.

gramme, daß sich p-Toluylsäure weder mit Azobenzol noch mit Acetylbiphenyl und α-Methoxyanthrachinon vereinigt, womit übereinstimmt, daß Azobenzol und Anthrachinon aus Eisessig und Buttersäure unverändert auskristallisieren.

Das Verhalten der Verbindungen gegen Ammoniak habe ich so geprüft, daß ich über die trockenen Substanzen trockenes Ammoniak leitete. Dabei zeigte es sich, daß weder Azobenzol noch Anthrachinon Ammoniak aufnahmen, im Gegensatz zu zahlreichen Oxyderivaten dieser Chromogene. Auch mit Piperidin konnte ich die Chromogene nicht vereinigen. Aus ihren Lösungen in Piperidin kristallisierten Azobenzol und Anthrachinon wieder unverändert aus. Negativ verliefen auch die Versuche β-Naphtylamin an Azobenzol und Acetylbiphenyl anzulagern. Die betreffenden Auftau-Schmelz-Diagramme zeigten keine Maxima oder Knicke. Dagegen gab β-Naphtylamin mit α-Methoxyanthrachinon eine farbige, chinhydronartige Verbindung, deren Existenz aber für die Färbetheorie ohne Bedeutung ist, da ja die Aminosäuren, insoweit sie Eiweißbausteine sind, die Aminogruppe in aliphatischer Bindung enthalten.

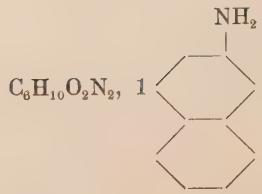
Die hier beschriebenen Versuche zeigen ganz eindeutig, daß die Chromophore keine Affinität zu den funktionellen Gruppen der Eiweißkörper der Wolle und Seide besitzen.

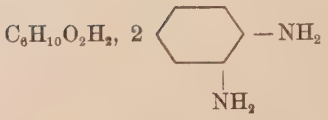
b) Verhalten der Aminosäuren und Säureamide gegen Verbindungen mit auxochromen Gruppen.

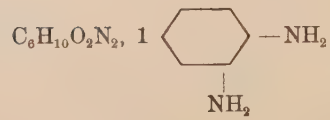
Es handelt sich hier vor allem um das Verhalten des Sarkosinanhydrids gegen aromatische Amine, Phenole, Carbonsäuren und Sulfonsäuren.

Durch Aufnahme der Auftau-Schmelz-Diagramme stellte Liu Wang[1]) fest, daß sich die aromatischen Amine β-Naphtylamin, o-Phenylendiamin und m-Phenylendiamin glatt mit Sarkosinanhydrid vereinigen, indem so die Verbindungen

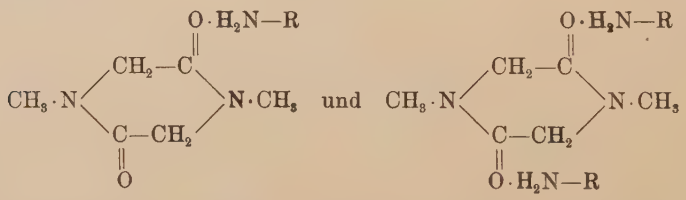
[1]) Liu Wang, Dissertation Bonn 1926.



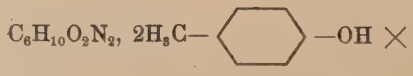


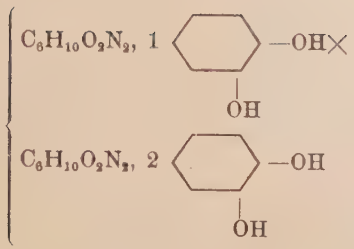
und 

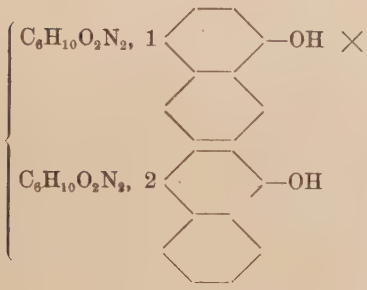
entstehen. Für die Frage nach ihrer Konstitution ist die Tatsache von Bedeutung, daß n-Dibenzyl-β-naphtylamin im Gegensatz zum Verhalten des β-Naphtylamins keine Verbindung mit Sarkosinanhydrid gibt. Das läßt darauf schließen, daß bei den obigen Verbindungen die Vereinigung der Komponenten durch den Amin-Wasserstoff bedingt wird, im Sinne etwa der Formeln:

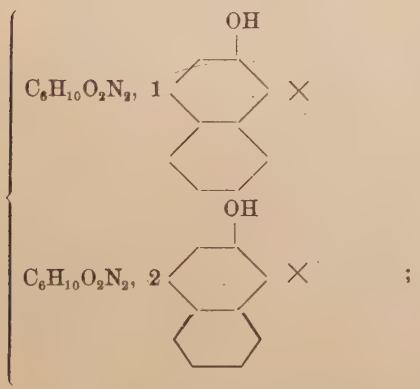


Von Phenolen hat Liu Wang p-Kresol, Brenzkatechin, α-Naphtol und β-Naphtol an Sarkosinanhydrid angelagert. Durch das Auftau-Schmelz-Verfahren ließ sich die Existenz der folgenden Verbindungen sicher nachweisen:





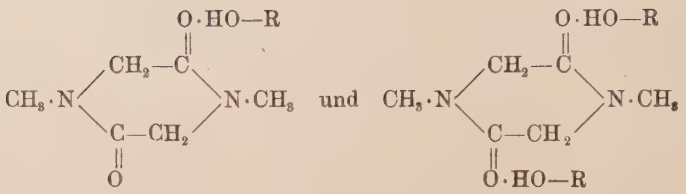




;

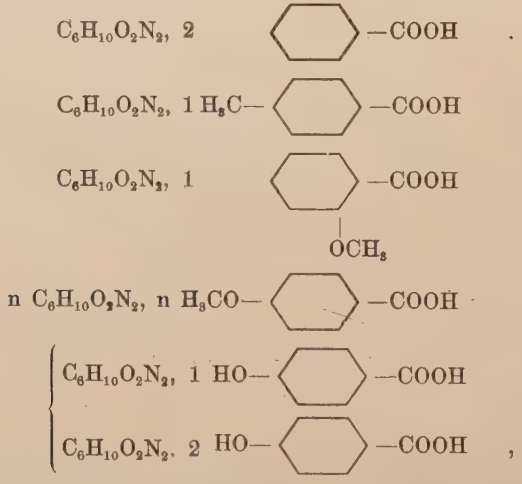
die mit einem Kreuzchen versehenen Verbindungen konnten sogar aus geeigneten Lösungsmitteln in gut kristallisierter Form erhalten werden.

Daß auch hier die gegenseitige Bindung der Komponenten durch Wasserstoffatome, und zwar durch solche der Hydroxylgruppen bedingt wird, geht daraus hervor, daß im Gegensatz zum α-Naphtol der α-Naphtolmethyläther ganz indifferent gegen Sarkosinanhydrid ist. Wir kommen so zu den Konstitutionsformeln:



die ganz den Formeln der Aminverbindungen entsprechen.

Daß sich auch Carbonsäuren mit Sarkosinanhydrid vereinigen lassen, zeigen zunächst einige Versuche von R. Seydel[1]). Er studierte mit Hilfe des Rheinboldt'schen Verfahrens das Verhalten des Sarkosinanhydrids gegen die aromatischen Säuren Benzoesäure, p-Toluylsäure, o-Methoxybenzoesäure, p-Methoxybenzoesäure und p-Oxybenzoesäure und wies so die Existenz der folgenden Verbindungen nach:



die fast sämtlich, mit Ausnahme der Verbindung mit p-Methoxybenzoesäure, kristallisiert erhalten werden konnten.

Diesen Verbindungen mit aromatischen Säuren schließen sich nach Seydel noch Vereinigungen mit Essigsäure und Buttersäure an:

$C_6H_{10}O_2N_2$, $2CH_3 \cdot COOH$
$C_6H_{10}O_2N_2$, $2CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$,

[1]) R. Seydel, Dissertation Bonn 1928.

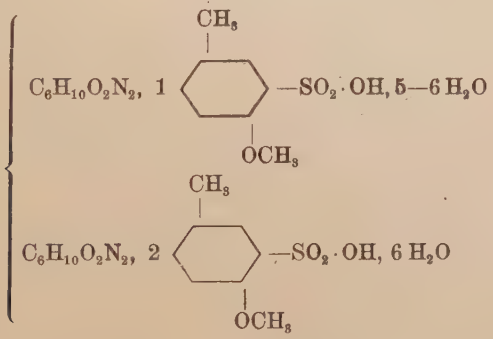
die sich aus den Lösungen des Sarkosinanhydrids in den betreffenden flüssigen Säuren in kristallisierter Form ausscheiden.

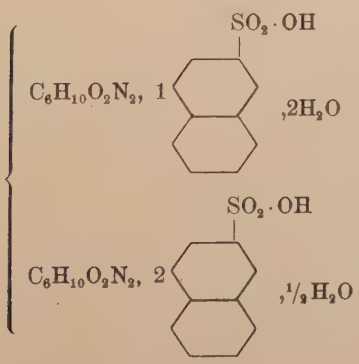
Ich selbst habe durch Kristallisation aus alkoholischer bzw. wässriger Lösung Verbindungen des Sarkosinanhydrids mit Weinsäure, Zitronensäure und Ueberchlorsäure dargestellt:

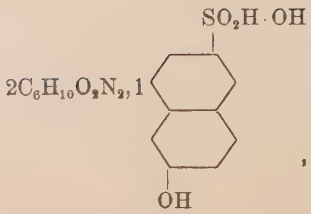
$C_6H_{10}O_2N_2$, $2HOOC \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot COOH$
$C_6H_{10}O_2N_2$, $1HOOC \cdot CH_2 \cdot C(OH)(COOH) \cdot CH_2 \cdot COOH$
$C_6H_{10}O_2N_2$, $1HClO_4$,

von denen die mit Weinsäure und Zitronensäure in farbtechnischer Beziehung besonderes Interesse beanspruchen.

Daß sich auch Sulfonsäuren mit Sarkosinanhydrid vereinigen lassen, war nach diesen Resultaten von Seydel zu erwarten. Es gelang mir in der Tat, die folgenden Sulfonate zu isolieren:



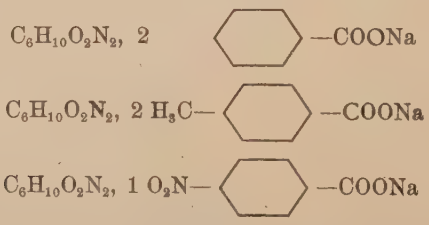




von denen die beiden letzteren Derivate der für die Azofarbstoffchemie so wichtigen Säuren Naphtalin-β-sulfonsäure und Schäffer'sche Säure sind. Sie kristallisieren teils aus der wässrigen, teils aus der alkoholischen Lösung der Komponenten.

Die Konstitution der Verbindungen des Sarkosinanhydrids mit Carbonsäuren und Sulfonsäuren wird genau der der Phenolverbindungen entsprechen, nur daß hier, entsprechend der stärker sauren Natur der Carbonsäuren und Sulfonsäuren, die Salznatur mehr ausgeprägt ist.

Im Hinblick darauf, daß für farbtechnische Zwecke besonders die Alkalisalze sulfurierter Farbstoffe von großer Wichtigkeit sind, habe ich dann versucht, die Natriumsalze der Benzolsulfonsäure und der α-Naphtalinsulfonsäure und im Anschluß daran die Farbstoffe R-Salz und G-Salz an Sarkosinanhydrid anzulagern, jedoch ohne Erfolg. Dafür gelang es aber, Sarkosinanhydrid mit den Alkalisalzen von Carbonsäuren zu vereinigen. Es ließen sich die drei Verbindungen:



isolieren, denen sich noch die Calciumsalz-Verbindungen

$$C_6H_{10}O_2N_2,\ CaCl_2,\ 2H_2O$$
$$3C_6H_{10}O_2N_2,\ CaBr_2,\ 4H_2O$$

anschließen.

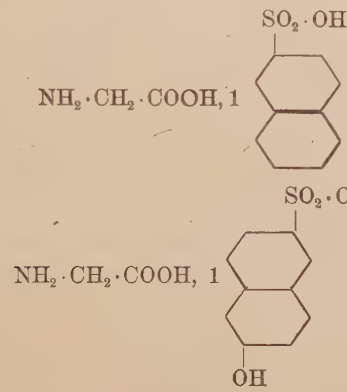
Über das Verhalten der Aminosäuren gegen Phenole und aromatische Amine ist noch nichts bekannt. Daß

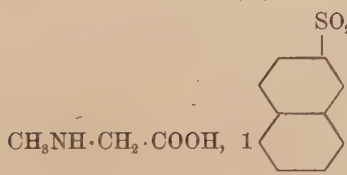
sich die Aminosäuren mit Carbonsäuren zu verbinden vermögen, zeigen die beiden in der Literatur beschriebenen Salze:[1])

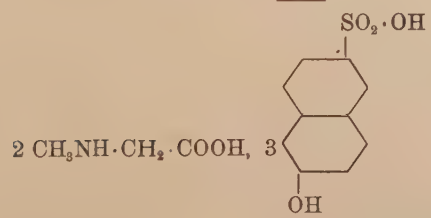
$NH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, $CH_3 \cdot COOH$, $^1/_2 H_2O$

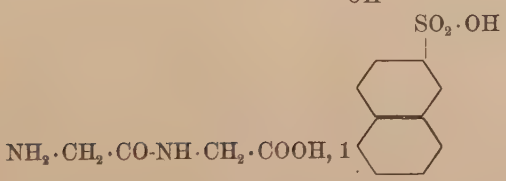
$2NH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, $HOOC \cdot COOH$.

Ich selbst habe das Verhalten der Aminosäuren gegen Sulfonsäuren untersucht und durch Kristallisation aus wässriger Lösung die folgenden Salze des Glykokolls, Sarkosins und Glycylglycins darstellen können:

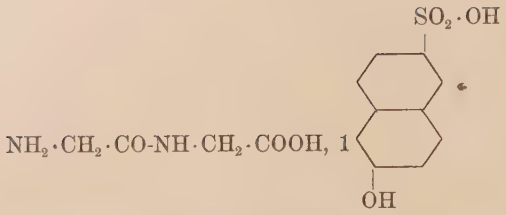








[1]) E. N. Horsford, A. **60.** 28.

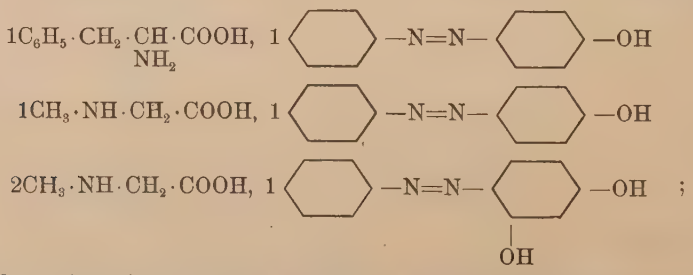


Das Gesamtergebnis dieser Untersuchungen können wir dahin zusammenfassen, daß Verbindungen mit auxochromen Gruppen, also aromatische Amine, Phenole, Carbonsäuren und Sulfonsäuren eine ganz ausgesprochene Tendenz zur Vereinigung mit Sarkosinanhydrid (unserem Modell für säureamidartige Verbindungen) und — soweit sie bisher untersucht worden sind — auch mit Aminosäuren und Polypeptiden haben. Chromophore und Auxochrome zeigen also im Verhalten gegen Säureamide und Aminosäuren grundlegende Unterschiede.

c) Verhalten der Aminosäuren und Säureamide gegen Farbstoffe.

Aus den bisher geschilderten Versuchen müssen wir den Schluß ziehen, daß die Aminosäuren und Säureamide befähigt sind, auch Farbstoffe zu wohl definierten Verbindungen anzulagern. Das ist in der Tat der Fall.

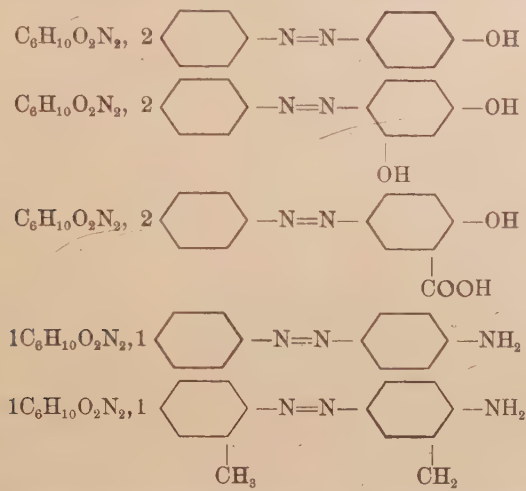
So konnte Olga Angern[1]) die folgenden Verbindungen von Aminosäuren und Oxyazofarbstoffen herstellen:



sie bilden alle einheitliche, goldgelbe Kristalle, die sich wieder leicht in ihre Komponenten zerlegen lassen.

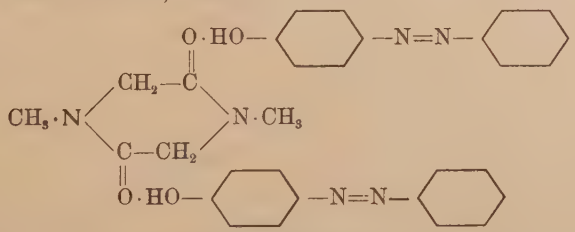
[1]) Olga Angern, Dissertation Bonn 1923.

Ferner gelang es ihr, Oxyazofarbstoffe und Aminoazofarbstoffe an Sarkosinanhydrid anzulagern:



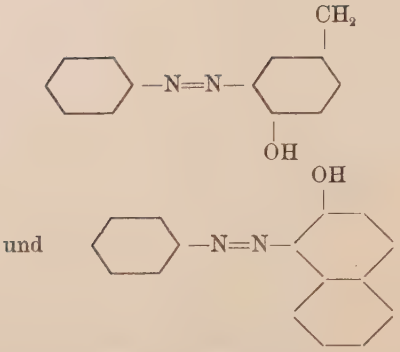
Die Zusammensetzung dieser, in kristallisierter Form erhaltenen Verbindungen wurde im allgemeinen durch Aufnahme der Auftau-Schmelz-Diagramme kontrolliert.

Ueber die Konstitution dieser Additionsprodukte läßt sich auf Grund der in den vorhergehenden Kapiteln beschriebenen Versuche soviel mit Sicherheit sagen, daß die auxochromen, nicht aber die chromophoren Gruppen die Bindung der Komponenten übernehmen, etwa im Sinne der Formel:



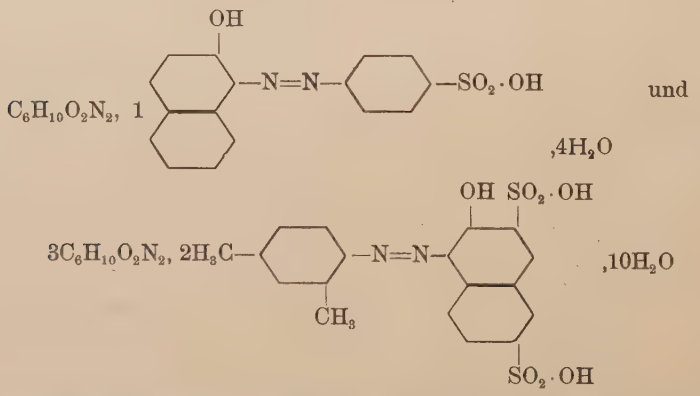
Mit dieser Ansicht stimmt aufs beste überein, daß sich p-Methoxyazobenzol, im Gegensatz zum p-Oxyazobenzol, nicht mit Sarkosinanhydrid vereinigt.

Befindet sich in den Oxyazokörpern das Hydroxyl in Orthostellung zur Azogruppe, so findet keine Addition an Sarkosinanhydrid statt. So verhalten sich, wie Liu Wang gezeigt hat, die beiden ortho-Oxyazokörper:



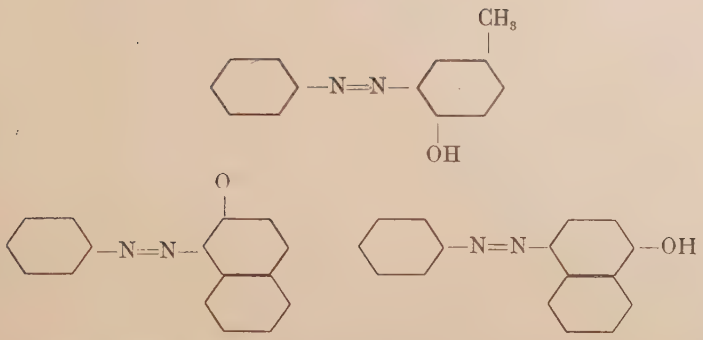
ganz indifferent gegen Sarkosinanhydrid; die Auftau-Schmelz-Diagramme zeigen weder Maxima noch Knicke.

Ich selbst habe feststellen können, daß sich vor allem auch sulfurierte Azofarbstoffe leicht mit Sarkosinanhydrid vereinigen lassen. So geben die Säuren des β-Naphtolorange und des Ponceau 2R aus alkoholischer bzw. wässriger Lösung die gut kristallisierten und durchaus luftbeständigen Verbindungen



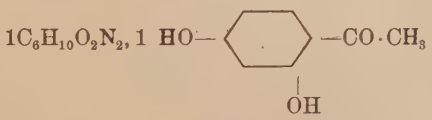
in denen für die gegenseitige Bindung der Komponenten nur die Sulfonsäuregruppe in Betracht kommen kann, da die OH-Gruppe ja orthoständig zum Azorest ist.

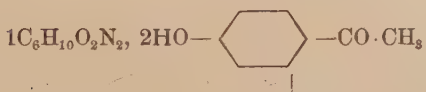
Meine Versuche über das Verhalten der Oxyazokörper gegen Ammoniak und Piperidin haben zu keinem wesentlichen Resultat geführt. Zwar gibt p-Oxyazobenzol mit Ammoniak ein instabiles Additionsprodukt (Molekularverhältnis 1 : 1), jedoch lagern die drei Azofarbstoffe

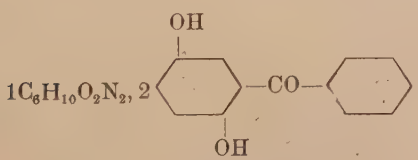


beim Ueberleiten von Ammoniak kein NH_3 an. Von diesen vier Azokörpern sind die mit orthoständiger OH-Gruppe ganz indifferent gegen Piperidin (sie kristallisieren aus Piperidinlösung unverändert aus), während die mit paraständiger OH-Gruppe mit Piperidin syrupöse, tieffarbige Massen, die nicht kristallisiert erstarren.

Ueber das Verhalten der Ketonfarbstoffe (Oxyketone) gegen Sarkosinanhydrid liegen Versuche von Liu Wang vor. Er beschreibt die folgenden vier Verbindungen:

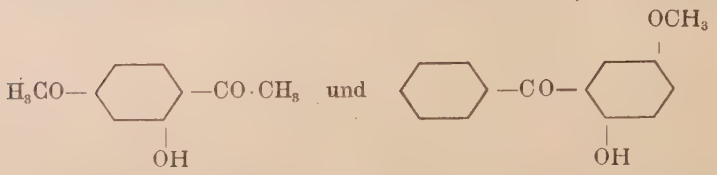




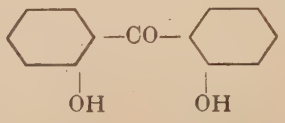


die sämtlich durch Aufnahme der Auftau-Schmelz-Diagramme sichergestellt wurden. Ueber ihre Konstitution gilt das bei den Verbindungen der Oxyazokörper Gesagte.

Daß sich nach Liu Wang die beiden ortho-Oxyketone

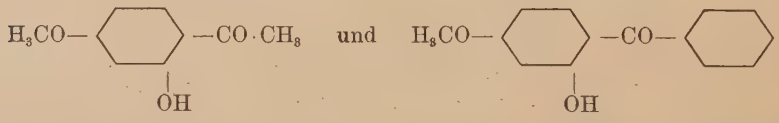


nicht mit Sarkosinanhydrid vereinigen lassen, harmoniert ausgezeichnet mit den bei den ortho-Oxykörpern gemachten Erfahrungen. Einen besonderen Fall stellt aber das o,o'-Dioxybenzophenon

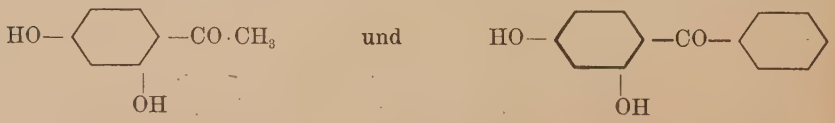


dar. Es gibt mit Sarkosinanhydrid, trotzdem nur orthoständige Hydroxylgruppen vorhanden sind, eine gut kristallisierte Molekülverbindung; ihre Existenz wird am einfachsten durch die Annahme erklärt, daß die Carbonylgruppe nur ein orthoständiges Hydroxy vor Anlagerung schützen kann.

Ein solches ortho-Hydroxyl ist nun nach meinen Versuchen nicht nur gegen Sarkosinanhydrid geschützt, es reagiert auch nicht mit trockenem Ammoniak. Weder Päonol noch Benzoylresorcin-p-methyläther:

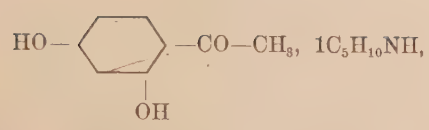


lagern Ammoniak an, dagegen verbinden sich ihre Grundkörper



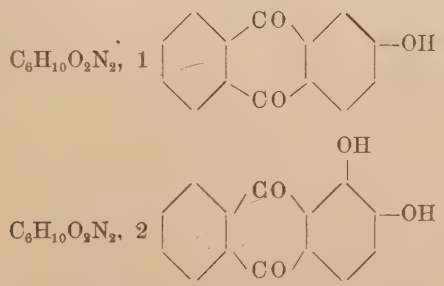
glatt mit Ammoniak.

Piperidin schließt sich im Verhalten gegen Oxyketone ganz dem Ammoniak an. So gibt Resacetophenon die Piperidinverbindung



sein p-Methyläther, das Päonol, ist aber ganz indifferent gegen Piperidin. Es kristallisiert aus diesem Reagenz wieder unverändert aus.

Ueber das Verhalten der Oxyanthrachinone gegen Sarkosinanhydrid gibt Liu Wang an, daß sich zwar 2-Oxyanthrachinon und Alizarin mit Sarkosinanhydrid vereinigen lassen:



daß aber die drei Oxyanthrachinone 1-Oxyanthrachinon, Chinizarin und Alizarin-β-methyläther, die nur orthoständige OH-Gruppen enthalten, ganz indifferent gegen Sarkosinanhydrid sind. Auch in der Anthrachinonreihe sind also die zum Carbonyl orthoständigen Hydroxylgruppen gegen Additionsreaktionen weitgehend geschützt. Das ergibt sich auch sehr schön aus den folgenden von mir angestellten Versuchen:

2-Oxyanthrachinon gibt mit Ammoniak eine stabile Verbindung (Molekularverhältnis 1 : 1), die sich beim Ueberleiten von trockener Luft nicht verändert, Das isomere 1-Oxyanthrachinon, welches nach obigem kein Sarkosinanhydrid abzulagern vermag, verbindet sich zwar ebenfalls mit Ammoniak, aber nur zu einem ganz lockeren System, welches im Luftstrom schnell den gesamten NH_3-Gehalt abgibt. Mit diesen Resultaten stimmt überein, daß sich vom Alizarin ein stabiles, von seinem β-Monomethyläther aber nur ein lockeres Monoammoniakat ableitet. Ueberraschend ist aber

der Befund, daß Chinizarin, trotz seiner zwei orthoständigen Hydroxyle ein beständiges Monoammoniakat gibt[1]).

Recht bemerkenswert ist auch das Verhalten der Oxyanthrachinone gegen Piperidin. 2-Oxyanthrachinon und Alizarin geben ganz normal stabile Verbindungen mit je einem Molekül Piperidin. Dagegen sind die Verbindungen von 1-Oxyanthrachinon und Alizarin-β-methyläther mit Piperidin so stabil, daß sie schon beim Aufbewahren auf Ton in kurzer Zeit ihren Piperidingehalt wieder quantitativ abgeben. Ein besonderes Verhalten zeigt wieder Chinizarin. Erwärmt man Chinizarin mit Piperidin, so erfolgt schnell teilweise Substitution, sodaß ein Gemisch verschiedener Substanzen entsteht.

Da von P. Pfeiffer und seinen Mitarbeitern[2]) schon früher gezeigt worden ist, daß nur solche Oxyanthrachinone befähigt sind Pyridin aufzunehmen, die zum Carbonyl orthoständige Hydroxyle enthalten, so erscheinen die α-Hydroxyle ganz allgemein wenig anlagerungsfähig. Wie das spezielle Verhalten des Chinizarins gegen Ammoniak und Piperidin zu erklären ist, läßt sich noch nicht sagen.

Es läßt sich nunmehr ein allgemeines Bild über das Verhalten der Farbstoffe gegen Säureamide (Sarkosinanhydrid) und Aminosäuren entwerfen. Sowohl die Säureamide wie die Aminosäuren haben ausgesprochene Affinität zu den Farbstoffen verschiedenster Art, mit denen sie wohl charakterisierte Additionsprodukte einheitlicher Zusammensetzung geben. In diesen Verbindungen wird der Zusammenhalt der Komponenten durch die auxochromen Gruppen, also durch die Aminogruppe, die Hydroxylgruppe, die Carboxylgruppe und die Sulfonsäuregruppe bedingt. Hydroxyle, die zum Chromophor in ortho-Stellung stehen, zeigen aber kein Additionsvermögen.

Die chromophoren Gruppen, wie der Azorest und das Carbonyl, kommen für die gegenseitige Bindung der Komponenten nicht in Betracht.

Ueber die chemische Natur der Additionsprodukte kann soviel ausgesagt werden, daß wir hier sicher alle denkbaren

[1]) Vgl. dazu: E. Briner u. A. Morf, Helv. Chem. Acta. **11,** 926 bis 944 (1928).

[2]) P. Pfeiffer, A. **398,** 190 (1913).

Uebergänge zwischen lockeren, reinen Molekülverbindungen und stabilen, salzartigen Verbindungen vor uns haben. Zu den ersteren sind etwa die Aminverbindungen des Sarkosinanhydrids, zu den letzteren die Vereinigungen der Aminosäuren und des Sarkosinanhydrids mit Sulfonsäuren zu rechnen.

d) Anwendung der erhaltenen Resultate auf die Theorie der Färbevorgänge.

Da nach unseren Modellversuchen die funktionellen Gruppen der Seide und Wolle, die Gruppen H_2N-R-COOH und R-NH-CO-R, ausgesprochene chemische Affinität zu den auxochromen Gruppen der Farbstoffe haben, so müssen wir den Schluß ziehen, daß beim Anfärben der Wolle und Seide chemische Kräfte eine ganz wesentliche Rolle spielen. Die Wirkung dieser chemischen Kräfte muß zur Bildung echter, stöchiometrisch zusammengesetzter chemischer Verbindungen zwischen Faser und Farbstoff führen, vergleichbar unseren Additionsprodukten, wenn an der Reaktion die ganze Fasersubstanz beteiligt ist, also Anlagerung an jedes einzelne Fasermolekül stattfindet. Nehmen an der Reaktion aber nur die Oberflächenmoleküle oder -molekülreste der Fasern teil, so sind die beteiligten chemischen Kräfte zwar von der gleichen Art wie im ersten Fall, doch kann von einem stöchiometrischen Verhältnis zwischen Farbstoff und gesamter Fasersubstanz dann natürlich keine Rede sein, wir sprechen dann von einer Adsorption des Farbstoffs an die Faser.

Ob in einem gegebenen Falle stöchiometrisch zusammengesetzte chemische Verbindungen zwischen Farbstoff und Fasersubstanz entstehen, oder aber sogenannte Oberflächen-Adsorptionen, die natürlich von ersteren prinzipiell garnicht verschieden sind, kann nur das Experiment zeigen; und nur das Experiment kann uns sagen, welcher der zur Bindung befähigten auxochromen Gruppen: NH_2, OH, COOH, SO_2OH beim Anfärben die wesentliche Rolle zukommt.

Aus den wichtigen, systematischen Färbeversuchen von

Kurt H. Meyer[1]) geht nun einwandfrei hervor, daß das Anfärben von Wolle und Seide mit sauren Farbstoffen im wesentlichen auf der Entstehung stöchiometrisch zusammengesetzter Additionsprodukte salzartigen Charakters beruht, und daß Lösungsvorgängen nur eine sekundäre Rolle zukommt.

Die hier geschilderten Modellversuche stehen mit diesen Resultaten im besten Einklang. Da eigene Färbeversuche gezeigt haben, daß phenolische Farbstoffe nur eine geringe Affinität zur Textilfaser haben, jedenfalls eine weit geringere als (nach Kurt H. Meyer) Farbstoffe mit ausgesprochen sauren Gruppen, so kommen für den eigentlichen Färbeprozeß in erster Linie die Carboxyl- und Sulfonsäuregruppen und erst in zweiter Linie die phenolischen Hydroxylgruppen in Betracht, die aber nach den Modellversuchen nicht völlig vernachlässigt werden dürfen.[2])

---

[1]) Kurt H. Meyer u. H. Fikentscher: Melliand Textilberichte 1926, 1927.

[2]) Die OH-Gruppen werden die Wirkung der Sulfonsäuregruppen in den sulfurierten Oxyazofarbstoffen unterstützen.

II. EXPERIMENTELLER TEIL

I. Verbindungen des Glykokolls.

Zu den Versuchen wurde käufliches Glykokoll verwendet, das aus Wasser umkristallisiert wurde. Schmelzpunkt des reinen Glykokolls 232—236°.

1. Vereinigung mit β-Naphtalinsulfonsäure.

$$H_2N \cdot CH_2COOH, C_{10}H_7SO_2OH\,(\beta)$$

Die β-Naphtalinsulfonsäure wurde nach der Vorschrift von O. N. Witt[1]) durch Sulfurierung des Naphtalins bei 160° dargestellt. Das Sulfurierungsgemisch wurde in viel Wasser gegossen, 24 Stunden stehen gelassen und zur Befreiung von nebenher gebildeten Dinaphtylsulfonen filtriert. Das Filtrat gab beim Eindampfen bis zur Temperatur von 115° nach dem Erkalten Kristalle der gesuchten Sulfonsäure, die zur Reinigung aus mindestens 70° warmem Wasser unter Zusatz von Salzsäure umkristalisiert wurden. Nach dem Trocknen über konz. Natronlauge im Vakuum bildete die Sulfonsäure salzsäurefreie weiße, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 83°. Es liegt hier ein Trihydrat vor.

Zur Darstellung der Molekülverbindung löst man 0,08 g Glykokoll und 0,52 g β-Naphtalinsulfonsäure (Molekularverhältnis 1:2) in wenig Wasser und läßt zur Kristallisation stehen. Es scheiden sich dann kleine, farblose Nadeln aus, die bei 193° schmelzen. Zu den Analysen wurde das über Chlorcalcium getrocknete Produkt verwendet.

0,1056 g Sbst. gaben 4,4 ccm N (26°, 767 mm)
0,1354 g „ „ 0,1130 g $BaSO_4$ (Carius-Best.)

$C_2H_5O_2N, C_{10}H_8O_3S$ (M = 283,2)
Ber. N = 4,95 %; S = 11,31 %
Gef. N = 4,80 %; S = 11,46 %

Atomverhältnis N : S = 0,96; 1.

Beim Erhitzen auf 130° fand keine Gewichtsabnahme statt.

[1]) O. N. Witt, B. **48,** 751 (1915).

2. Vereinigung mit 2,6-Naphtolsulfonsäure.

$H_2N \cdot CH_2 \cdot COOH, C_{10}H_6(OH)\,(SO_2OH)\,(2,6)$

Die 2,6-Naphtolsulfonsäure wurde mir in dankenswerter Weise von der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Werk Leverkusen, zur Verfügung gestellt.[1])

Zur Darstellung des Additionsproduktes löst man 0,08 g Glykokoll und 0,23 g 2,6-Naphtolsulfonsäure (Molekularverhältnis 1 : 1) in wenig Wasser und läßt zur Kristallisation stehen. Man erhält silberglänzende Blättchen, die nach dem Trocknen über Chlorcalcium bei 238° schmelzen.

0,1052 g Sbst. gaben 4,2 ccm N (26°, 763 mm)
0,1318 g „ „ 0,1022 g $BaSO_4$ (Cariusbest.)

$C_2H_5O_2N, C_{10}H_8O_4S$ (M = 299,2)
Ber. N = 4,68 %; S = 10,71 %
Gef. N = 4,58 %; S = 10,65 %
Atomverhältnis N : S = 0,98 : 1

Auch bei dieser Verbindung fand beim Erhitzen auf 130° keine Gewichtsannahme statt.

II. Verbindungen des Sarkosins.

Zu den Versuchen wurde das käufliche reine Sarkosin verwendet.

1. Vereinigung mit β-Naphtalinsulfonsäure.

$CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH, C_{10}H_7SO_2OH\,(\beta)$

a) Man erhält obige Verbindung, wenn man 0,09 g Sarkosin und 0,26 g β-Naphtalinsulfonsäure (Molekularverhältnis 1 : 1) in Wasser löst. Beim Stehenlassen scheiden sich dann kleine silberglänzende Blättchen aus, die nach dem Trocknen über Chlorcalcium bei 186° schmelzen.

---

[1]) Ich möchte nicht versäumen, der J.-G. Farbenindustrie A.-G., Werke Leverkusen und Höchst, für die Überlassung einer Reihe wertvoller Präparate meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

b) Dasselbe Produkt wird erhalten, wenn man Sarkosin und β-Naphtalinsulfonsäure im Molekularverhältnis 1 : 2 anwendet. Es schmilzt wiederum bei 186°. Allerdings ergibt sich bei der Analyse ein etwas zu niedriger Stickstoffwert; er wird durch eine geringe Menge beigemengter β-Naphtalinsulfonsäure bedingt.

a) 0,1252 g Sbst. gaben 4,95 ccm N (20°, 749 mm)
0,1646 „ „ „ 0,1277 g $BaSO_4$ (Cariusbest.)

b) 0,1062 „ „ „ 4,1 ccm N (28°, 760 mm)

$C_3H_7O_2N$, $C_{10}H_8O_3S$ (M = 297,2)

Ber. N = 4,71 %; S = 10,78 %

Gef. N (a) = 4,54 %; S (a) = 10,66 % (Cariusbest.)
N (b) = 4,38 „

Atomverhältnis (a) N : S = 0,98 : 1.

Ein Wasserverlust konnte beim Erhitzen bis 145° nicht festgestellt werden.

2. Vereinigung mit 2,6-Naphtolsulfonsäure.

$2CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$, $3C_{10}H_6(OH)(SO_2OH)$, $1H_2O$

Die Verbindung wurde aus 0,09 g Sarkosin und 0,23 g 2,6-Naphtolsulfonsäure (Molekularverhältnis 1 : 1) erhalten, indem die wässrige Lösung der Komponenten bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft wurde. Es schieden sich unregelmäßig ausgebildete Prismen aus, die nach dem Trocknen über Chlorcalcium bei 205—210° unter Rotfärbung schmolzen. Da die Verbindung eine unerwartete Zusammensetzung zeigte (molekulares Verhältnis der Komponenten 2 : 3), so wurden zwei verschiedene Substanzproben analysiert.

1. 0,1392 g Sbst. gaben 4,1 ccm N (17°, 762 mm)
2. 0,0820 g „ „ 2,3 „ N (17°, 759 „)
1. 0,1483 g „ „ 0,1176 g $BaSO_4$ (Cariusbest.)
1. 0,1007 g „ verloren bei 145° 0,0019 g an Gewicht

$2C_3H_7O_2N$, $3C_{10}H_8O_4S$, $1H_2O$ (M = 868,5)

Ber. N = 3,23 %; S = 11,08 %; H_2O = 2,07 %

Gef. 1. N = 3,48 „ ; S = 10,89 „ ; H_2O = 1,89 „
2. N = 3,30 „ .

Atomverhältnis N : S = 0,69 : 1 bezw. 2,07 : 3.

III. Verbindungen des Glycylglycins.

Glycylglycin wurde mir von Herrn Prof. Dr. P. Pfeiffer freundlicherweise überlassen.

1. Vereinigung mit β-Naphtalinsulfonsäure.

$$H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH, C_{10}H_7SO_2OH$$

a) Diese Verbindung erhält man in feinen Nadeln, wenn man 0,13 g Glycylclycin und 0,26 g β-Naphtalinsulfonsäure (Molekularverhältnis 1 : 1) in wenig Wasser löst und die Lösung etwas eindampft. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium schmilzt sie bei 225°.

b) Das Produkt läßt sich durch Kochen mit Alkohol, in welchem sich die β-Naphtalinsulfonsäure gut löst, nicht zerlegen. Man erhält vielmehr beim Kochen mit Alkohol ein reineres Produkt. Siehe die betreffende Analyse!

c) Die gleiche Verbindung entsteht, wenn man die Komponenten, Glycylglycin und β-Naphtalinsulfonsäure, im Molekularverhältnis 1 : 2 anwendet.

a) 0,1126 g Sbst. gaben 7,6 ccm N (17°, 762 mm)
0,1284 g „ „ 0,0871 g $BaSO_4$ (Cariusbest.)
b) 4,0 mg Sbst. „ 0,280 ccm N (19°, 752 mm)
c) 0,1067 g „ „ 7,2 ccm N (19°, 759 mm)

$C_4H_8O_3N_2, C_{10}H_8O_3S$ (M = 340,2)
Ber. N = 8,24 %; S = 9,43 %
Gef. N (a) = 7,97 %; S (a) = 9,32 %
N (b) = 8,10 %;
N (c) = 7,88 „ .

Atomverhältnis N ; S = 1,95 : 1.

Beim Erhitzen auf 140° fand keine Gewichtsabnahme statt.

Um nachzuweisen, daß in der untersuchten Verbindung tatsächlich Glycylglycin enthalten ist, dieses also nicht durch die Naphtalinsulfonsäure in Glykokoll gespalten worden ist, wurde folgender Weg eingeschlagen:

Ich stellte zunächst nach E. Fischer[1]) aus Glycylglycin und Benzoylchlorid Benzoylglycylglycin, aus Glykokoll

[1]) E. Fischer, B. **38,** 605 (1905).

und Benzoylchlorid Hippursäure her. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser schmolz die erste Verbindung bei 207°, die zweite bei 187,5°. Nun wurde das Additionsprodukt selbst in wenig Wasser gelöst, die Lösung alkalisch gemacht, und im Laufe von $^1/_2$ Stunde unter kräftigem Schütteln abwechselnd mit einem Tropfen Benzoylchlorid und Natronlauge versetzt. Nach dem Ansäuren schieden sich nach kurzer Zeit dünne Kristallnadeln aus. Diese wurden abfiltriert, zur Entfernung beigemengter Benzoesäure mehrmals mit Aether ausgewaschen und aus heißem Wasser umkristallisiert. Der Schmelzpunkt lag dann bei 207°. Eine Mischprobe mit Benzolglycylglycin zeigte keine Depression.

2. Vereinigung mit 2,6-Naphtolsulfonsäure.

$H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$, $C_{10}H_6(OH)(SO_2OH)$

a) Zur Darstellung dieses Additionsproduktes löst man 0,14 g Glycylglycin und 0,23 g 2,6-Naphtolsulfonsäure (Molekularverhältnis 1 : 1) in wenig Wasser. Beim Stehenlassen bilden sich kleine Blättchen, die sich zusammenballen und nach dem Trocknen über Chlorkalzium unter Rotfärbung bei 231° schmelzen.

b) Wendet man die Komponenten im Molekularverhältnis 1 : 2 an, so erhält man ein bei 218° schmelzendes Produkt, das — wie sich aus der Stickstoffbestimmung ergibt — etwas beigemengte 2,6-Naphtolsulfonsäure enthält.

a) 0,1026 g Sbst. gaben 6,7 ccm N (20°, 752 mm)
0,1276 g „ gaben 0,0812 g $BaSO_4$ (Cariusbest.)
0,0932 g „ verloren bei 145° 0,0016 g an Gewicht

b) 0,1253 g „ gaben 7,9 ccm N (19°, 755 mm)

$C_4H_8O_3N_2$, $C_{10}H_8O_4S$, $^1/_3$ H_2O (M = 362,2)

Ber. N = 7,74 %; S = 8,85 %; H_2O = 1,66 %
Gef. N (a) = 7,53 %; S (a) = 8,74 %; H_2O (a) = 1,72 %.
N (b) = 7,32 %;

Atomverhältnis N : S = 1,97 : 1.

IV. Verbindungen des Sarkosinanhydrids.

Sarkosinanhydrid wurde durch kurzes Erhitzen (etwa 5 Min. lang) von käuflichem Sarkosin auf 210—215° gewonnen[1]). Die etwas abgekühlte Schmelze wurde mit Alkohol versetzt; das Sarkosinanhydrid kristallisierte dann in farblosen Prismen aus. Durch Eindampfen der Mutterlauge wurden weitere Mengen von Sarkosinhydrid erhalten. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol war das Sarkosinanhydrid rein und schmolz dann bei 146,5°. Aus 20 g Sarkosin konnten 7—8 g Anhydrid erhalten werden.

A. Vereinigungen mit Salzen.

1. Vereinigung mit Calciumchlorid.

$C_6H_{10}O_2N_2$, $CaCl_2$, $2H_2O$.

Man löst 0,22 g Calciumchloridhexahydrat und 0,14 g Sarkosinanhydrid (Molekularverhältnis 1 : 1) in je 2 ccm Alkohol und läßt die vereinigten Lösungen an der Luft stehen. Es kristallisieren dann allmählich farblose Nadeln aus, die über Chlorcalcium getrocknet werden. Bei 240° sind sie noch nicht geschmolzen.

0,0964 g Sbst. gaben 0,0955 g AgCl
0,0615 g „ „ 5,1 ccm N (20°, 763 mm)
0,0665 g „ verloren bei 135° 0,0083 g an Gewicht

$C_6H_{10}O_2N_2$, $CaCl_2$, $2H_2O$ (M = 289,1)

Ber. N = 9,69 %; Cl = 24,53 %; H_2O = 12,44 %;
Gef. N = 9,70 %; Cl = 24,50 %; H_2O = 12,48 %.

Atomverhältnis N : Cl = 1 : 1.

Es wurde noch versucht, eine Chlorcalciumverbindung mit einem größeren Gehalt an Sarkosinanhydrid herzustellen. 0,28 g Sarkosinanhydrid und 0,22 g Calciumchloridhexahydrat (Molekularverhältnis 2 : 1) wurden in 3 ccm Wasser gelöst. Dann

[1]) Vgl. G. W. Heimrod, B. **47**, 346 (1914).

wurde auf dem Wasserbad bis zum Erscheinen eines Kristallhäutchens eingedampft, das in einem Tropfen Wasser wieder gelöst wurde. Die Analyse des beim Erkalten auskristallisierten Produktes zeigte aber, daß wiederum die Verbindung 1 : 1 vorlag.

0,0943 g Sbst. gaben 0,0936 g AgCl
0,0603 g „ „ 0,0120 g CaO (Glühen des Oxalats)

$C_6H_{10}O_2N_2$, $CaCl_2$, $2H_2O$ (M = 289,1)

Ber. Cl = 24,53 %; Ca = 11,85 %;
Gef. Cl = 24,61 %; Ca = 14,22 %.

2. Vereinigung mit Calciumbromid.

$3C_6H_{10}O_2N_2$, $CaBr_2$, $4H_2O$

Zur Darstellung des Calciumbromidhexahydrats wurde Bromwasserstoffsäure nach und nach unter Erwärmen mit fein pulverisiertem Kalk neutralisiert. Beim Erkalten erstarrte fast die ganze Flüssigkeit zu farblosen Kristallen, die zuerst über Chlorcalcium und dann über Natronkalk getrocknet wurden.

Analyse des Calciumbromidhexahydrats:

0,1276 g Sbst. gaben 0,1549 g AgBr
0,1712 g „ „ 0,0326 g CaO (Glühen des Oxalats)

$CaBr_2$, $6H_2O$ (M = 219,1)

Ber. Br = 51,90 %; Ca = 13,01 %;
Gef. Br = 51,66 %; Ca = 13.61 %.

Die Molekülverbindung wurde folgendermaßen erhalten: 0,28 g Sarkosinanhydrid und 0,22 g Calciumbromidhexahydrat (Molekularverhältnis 2 : 1) wurden in je 2 ccm Wasser gelöst; dann wurden die Lösungen zusammengegeben. Die Kristallisation setzte erst beim Eindampfen bis zur Syrupdicke und Reiben mit einem Glasstab ein. Bei späteren Versuchen wurde das so erhaltene Produkt als Impfmaterial benutzt. Die Additionsverbindung kristallisierte dann in schönen, farblosen Nadeln, die über Chlorcalcium getrocknet wurden.

0,1274 g Sbst. gaben 0,0688 g AgBr
0,1040 g „ „ 0,0084 g CaO (Glühen des Oxalats)
0,1010 g „ „ 10,5 ccm N (18°, 757 mm)

$3C_6H_{10}O_2N_2$, $CaBr_2$, $4H_2O$ (M = 698,2)

Ber. Br = 22,98 %; Ca = 5,74 %; N = 12,04 %; H_2O = 10,32 %;
Gef. Br = 22,98 %; Ca = 5,77 %; N = 12,15 %.

Atomverhältnis N : Br = 3,02 : 1.

Eine Wasserbestimmung ließ sich nicht durchführen, da die Verbindung über Phosphorpentoxyd im Vakuum keine Gewichtsabnahme zeigte und beim Erhitzen allmählich Zersetzung eintrat, sodaß überhaupt keine Gewichtskonstanz erzielt werden konnte. 0,1035 g Substanz verloren bei 95° in drei Stunden 0,086 g, in weiteren drei Stunden 0,038 g an Gewicht; dann erfolgte mehrere Tage hindurch für je drei Stunden eine weitere Gewichtsabnahme von je 0,4 mg. — In den ersten sechs Stunden, in denen wohl im wesentlichen Wasser entwichen ist, betrug die gesamte Gewichtsabnahme 11,98 %, während sich für die obige Formel 10,32 % berechnen.

3. Vereinigung mit Natriumbenzoat.

$C_6H_{10}O_2N_2$, $2C_6H_5COONa$

Natriumbenzoat wurde dargestellt, indem Benzoesäure in heißem Wasser gelöst, die Lösung mit der äquivalenten Menge Natriumcarbonat neutralisiert und bis zum Erscheinen einer Kristallhaut eingedampft wurde. Die beim Erkalten auskristallisierten Blättchen wurden über Chlorcalcium getrocknet.

a) Zur Isolierung der Molekülverbindung löst man 0,14 g Sarkosinanhydrid und 0,32 g Natriumbenzoat (Molekularverhältnis 1 : 2) in der nötigen Menge Wasser, dampft bis zum Erscheinen der ersten kleinen Kriställchen ein und läßt zur zur weiteren Kristallisation bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Zur Analyse wurde eine über Chlorcalcium getrocknete Substanzprobe verwendet. Die Verbindung hat keinen Schmelzpunkt.

b) Nimmt man die Komponenten im Molekularverhältnis 2 : 1 und arbeitet wie oben, so entsteht wiederum die Verbin-

dung 1 : 2, die allerdings etwas Sarkosinanhydrid enthält, sodaß sie bei 146° feucht wird.

a) 0,1211 g Sbst. gaben 0,0402 g Na_2SO_4 (Abrauch. m. H_2SO_4)
0,1546 g „ „ 8,5 ccm N (17°, 766 mm)
b) 0,1002 g „ „ 0,0324 g Na_2SO_4 (Abrauch .m. H_3SO_4)

$C_6H_{10}O_2N_2$, $2C_6H_5CO_2Na$ (M = 430,2)

Ber. Na = 10,69 %; N = 6,51 %.
Gef. Na (a) = 10,75 %; N (a) = 6,72 %.
Na (b) = 10,47 %.
Atomverhältnis N : Na = 1 : 1.

Beim Erhitzen auf 140° fand keine Gewichtsabnahme statt.

4. Vereinigung mit p-toluylsaurem Natrium.

$C_6H_{10}O_2N_2$, $2CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot COONa$ (p)

p-toluylsaures Natrium wurde analog dem benzoesaurem Natrium dargestellt.

Die Verbindung 1 : 2 wird in kleinen Kriställchen erhalten, wenn man 0,14 g Sarkosinanhydrid und 0,32 g p-toluylsaures Natrium (Molekularverhältnis 1 : 2) in Wasser löst und die Lösung weitgehend eindampft.

0,0900 g Sbst. gaben 0,0282 g Na_2SO_4 (Abr. m. H_2SO_4)
0,1353 g „ „ 7 ccm N (18°, 769 mm)

$C_6H_{10}O_2N_2$, $C_{16}H_{14}O_2Na$ (M = 458,2)

Ber. Na = 10,04 %; N = 6,11 %;
Gef. Na = 10,15 %; N = 6,14 %.
Atomverhältnis N : Na = 0,99 : 1.

Beim Erhitzen auf 120° zeigte die Substanz keine Gewichtsabnahme.

5. Vereinigung mit p-nitrobenzoesaurem Natrium.

$C_6H_{10}O_2N_2$, $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot COONa$ (p), C_2H_5OH

p-Nitrobenzoesaures Natrium wurde wie die anderen Natriumverbindungen durch Neutralisation der in heißem Wasser

gelösten Säure mit der äquivalenten Menge Natriumcarbonat erhalten. Da dieses Salz geringere Wasserlöslichkeit als die beiden vorhergehenden besitzt, so brauchte nicht bis zum Erscheinen einer Kristallhaut eingedampft zu werden. Schon nach kurzer Zeit schied sich das Salz aus der Neutralisationsflüssigkeit in langen, gelblichen Nadeln aus, die bei 120° getrocknet wurden.

Bei der Darstellung der Verbindung aus Sarkosinanhydrid und nitrobenzoesaurem Natrium erwies es sich als praktisch, Alkohol als Lösungsmittel zu verwenden. 0,14 g Sarkosinanhydrid und 0,1 g p-nitrobenzoesaures Natrium (Molekularverhältnis 2 : 1) wurden in wenig Alkohol gelöst. Beim Erkalten der etwas eingedampften Flüssigkeit schieden sich schwach gelbliche Nadeln aus, die über Chlorcalcium getrocknet wurden. Die beiden Natriumbestimmungen beziehen sich auf zwei verschiedene Substanzproben.

1. 0,0690 g Sbst. gaben 0,0132 g Na_2SO_4 (Abr. m. H_2SO_4)
   0,1105 g „ „ 10,8 ccm N (21°, 757 mm)
2. 0,0886 g „ „ 0,0166 g Na_2SO_4 (Abr. m. H_2SO_4)

$C_6H_{10}O_2N_2$, $C_7H_4O_4NNa$, C_2H_6O (M = 377,2)

Ber. Na = 6,10 %; N = 11,14 %;
Gef. Na (1) = 6,19 %; N = 11,31 %;
Na (2) = 6,07 %.

Atomverhältnis N : Na = 3,2 : 1.

Eine direkte Alkoholbestimmung des Additionsproduktes erwies sich als nicht durchführbar, da beim Erhitzen auf 100° dauernde Gewichtsabnahme stattfand. Zum qualitativen Nachweis des Alkohols wurde die Verbindung in einem kleinen Kölbchen im Oelbad auf 100—120° erhitzt. Es destillierte eine farblose Flüssigkeit über, die in einer an das Destillationsgefäß angeschmolzenen kleinen kugelförmigen Erweiterung aufgefangen wurde. Sie wurde durch Tetramethyldiaminodibenzalaleton orangerot gefärbt.

Als bei einem weiteren Versuch zur Darstellung des Additionsproduktes auf 1 Mol Sarkosinanhydrid zwei Mole nitrobenzoesaures Natrium genommen wurden (als Lösungs-

mittel diente Wasser), kristallisierte nitrobenzoesaures Natrium aus.

0,0934 g Sbst. gaben 0,0272 g Na_2SO_4 (Abr. m. H_2SO_4)
$O_2N \cdot C_6H_4COOONa\ 3H_2O$ (M = 243,1)
Ber. Na = 9,46 %; Gef. Na = 9,43 %.

6. Negative Versuche mit Natriumchlorid und Natriumacetat.

Die Versuche wurden unter Anwendung verschiedenster Molekularverhältnisse folgendermaßen durchgeführt:

a) Die Komponenten wurden in je 2 ccm Wasser gelöst, die Lösungen zusammengegeben und bis zum Erscheinen eines Kristallhäutchens eingedampft.

b) Das Gemisch der Komponenten wurde in möglichst wenig warmem Wasser gelöst und die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen.

c) Das Gemisch der Komponenten wurde zunächst trocken erhitzt und dann erst in der eben nötigen Menge Wasser gelöst.

d) Die wässrige Lösung der Komponenten wurde mit Alkohol versetzt.

e) Es wurde als Lösungsmittel Alkohol angewandt.

Versuche mit Natriumchlorid.

Alle mit Natriumchlorid erhaltenen Produkte waren Gemische, worauf schon das teilweise Schmelzen der Substanzen bei 145—146° hinwies. Analysiert wurden die nach a) dargestellten Produkte.

Berechnete Werte:

$C_6H_{10}O_2N_2$, NaCl : Cl = 17,68 %
$C_6H_{10}O_2N_2$, 2NaCl : Cl = 27,38 %
$C_6H_{10}O_2N_2$, 3NaCl : Cl = 33,51 %
$2C_6H_{10}O_2N_2$, NaCl : Cl = 10,35 %
$3C_6H_{10}O_2N_2$, NaCl : Cl = 7,35 %
NaCl : Cl = 60,66 %

Molekularverhältnis der Komponenten 1 : 1. Analysen zweier verschiedener Substanzproben.

0,1107 g Sbst. gaben 0,1070 g AgCl Gef. Cl = 23,91%
0,0796 g „ „ 0,0560 g „ Gef. Cl = 17,40%

Molekularverhältnis der Komponenten 1 : 2. Es lag fast reines Kochsalz vor.

0,0748 g Sbst. gaben 0,1658 g AgCl Gef. Cl = 54,83%

Molekularverhältnis der Komponenten 2 : 1.
0,0695 g Sbst. gaben 0,0210 g AgCl Gef. Cl = 7,48%.

Versuche mit Natriumacetat.

Auch hier wurden die nach Vorschrift a) erhaltenen Produkte zu den Analysen benützt.

Theoretische Analysenwerte:

$C_6H_{10}O_2N_2$, CH_3CO_2Na : Na = 10,26%
$C_6H_{10}O_3N_2$, $2CH_3CO_2Na$: Na = 15,03%
$2C_6H_{10}O_2N_2$, CH_3CO_2Na : Na = 6,28%
$3C_6H_{10}O_2N_2$, CH_3CO_2Na : Na = 4.53%

Molekularverhältnis der Komponenten 1 : 1. Die Analysen beziehen sich auf drei Proben verschiedener Darstellung. Die Werte wechseln von Fall zu Fall.

0,1066 g Sbst. gaben 0,0342 g Na_2SO_4 Gef Na = 10,39%
0,1127 g „ „ 0,0308 g „ Gef. Na = 8,85%
0,0565 g „ „ 0,0160 g „ Gef. Na = 9,17%

Molekularverhältnis der Komponenton 1 : 2. Die Substanz schmolz partiell bei 80—90°, wurde über 100° wieder fest und bei 142—145° wieder feucht.

0,0996 g Sbst. gaben 0,0444 g Na_2SO_4 Gef. Na = 14,43%

Molekularverhältnis der Komponenten 2 : 1. In diesem Falle kristallisierten glänzende Blättchen aus, die nicht einheitlich waren. Sie schmolzen teilweise bei 142—145° und zeigten nur einen geringen Natriumgehalt.

0,1048 g Sbst. gaben 0,0046 g Na_2SO_4 Gef. Na = 1,4%

Molekularverhältnis der Komponenten 1 : 3. Die Analyse des auskristallisierten Produkts (lange Nadeln) ergab einen Natriumwert, der zwischen dem des Natriumacetattrihydrats (16,90%) und des wasserfreien Natriumacetats (28,05%) lag.

0,1090 g Subst. gaben 0,0650 g Na_2SO_4 Gef. Na = 19,31%

7. Negative Versuche mit benzolsulfonsaurem Natrium, α-naphtalinsulfonsaurem Natrium, R-Salz und G-Salz.

Versuche mit benzolsulfonsaurem Natrium.

Das käufliche benzolsulfonsaure Natrium wurde vor der Benutzung aus Wasser umkristallisiert.

Die beiden Komponenten wurden in möglichst wenig Wasser gelöst; dann wurde die Lösung bis zum Erscheinen einiger Kristalle eingedampft.

Molekularverhältnis der Komponenten 1 : 1.

0,0786 g Sbst. gaben 0,0298 g Na_2SO_4 Gef. Na = 12,28%

Molekularverhältnis der Komponenten 1 : 2.

0,0766 g Sbst. gaben 0,0298 g Na_2SO_4 Gef. Na = 12,60%

$C_6H_5SO_2(ONa)$ (M = 180,1)

Ber. Na = 12,77%

Die Natriumwerte für Additionsprodukte würden bedeutend niedriger liegen.

Molekularverhältnis der Komponenten 2 : 1. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden an dem teilweisen Schmelzen bei 145—146° als Mischungen erkannt.

Versuche mit α-naphtalinsulfonsaurem Natrium.

Zu den Versuchen diente das käufliche, aus Wasser umkristallisierte α-naphtalinsulfonsaure Natrium.

Molekularverhältnis der Komponenten 1 : 1. Die beiden Komponenten schieden sich nebeneinander aus.

Molekularverhältnis der Komponenten 2 : 1. Der durch die Analyse ermittelte Natriumwert entsprach keiner möglichen Molekülverbindung.

0,0808 g Sbst. gaben 0,0126 g Na_2SO_4 Gef. Na = 5,10 %

Molekularverhältnis der Komponenten 1 : 2. Der gefundene Natriumwert kommt nahe an den theoretischen Wert für α-naphtalinsulfonsaures Natrium heran.

0,1056 g Sbst. gaben 0,0296 g Na_2SO_4
$C_{10}H_7SO_2ONa$ (M = 230,1)
Ber. Na = 9,99 %; Gef. Na = 9,08 %.

Versuche mit R-Salz.

Es wurde aus Wasser umkristallisiertes R-Salz verwendet

Die Versuche wurden wie die vorhergehenden ausgeführt. Nach dem Trocknen der ausgeschiedenen Produkte über Chlorcalcium ergaben die Analysen Natriumwerte, die ganz oder fast genau auf das Tetrahydrat des R-Salzes stimmten.

$C_{10}H_5(OH)(SO_2OH)_2$, $4H_2O$ (M = 420,3)
Ber. Na = 10,95 %; H_2O = 17,15 %.

Molekularverhältnis der Komponenten 1 : 1.

0,1066 g Sbst. gaben 0,0354 g Na_2SO_4 Gef. Na = 10,75 %

Molekularverhältnis der Komponenten 1 : 2.

0,1034 g Sbst. gaben 0,0348 g Na_2SO_4 Gef. Na = 10,90 %
0,0688 g „ verloren bei 120° 0,0120 g H_2O
Gef. H_2O = 17,44 %

Molekularverhältnis der Komponenten 2 : 1.

0,0723 g Sbst. gaben 0,0225 g Na_2SO_4 Gef. Na = 10,08 %

Versuche mit G-Salz.

Käufliches G-Salz wurde zur Reinigung aus Wasser umkristallisiert.

Die erhaltenen Produkte gaben nach dem Trocknen über Chlorcalcium Natriumwerte, die auf das wasserfreie G-Salz stimmten.

$C_{10}H_5(OH)(SO_2ONa)$ (M = 348,2)
Ber. Na = 13,21 %.

Molekularverhältnis der Komponenten 1 : 1.
0,1130 g Sbst. gaben 0,0476 g Na_2SO_4 Gef. Na = 13,64 %

Molekularverhältnis der Komponenten 1 : 2.
0,0906 g Sbst. gaben 0,0374 g Na_2SO_4 Gef. Na = 13,37 %

Molekularverhältnis der Komponenten 2 : 1.
0,1150 g Sbst. gaben 0,0468 g Na_2SO_4 Gef. Na = 13,18 %

B. Vereinigungen mit Säuren.

1. Vereinigung mit Perchlorsäure.

$C_6H_{10}O_2N_2$, $HClO_4$

Zur Darstellung dieser Verbindung wird zur kalten, ziemlich konzentrierten Lösung von Sarkosinanhydrid in Wasser etwas 70 %ige wässrige Perchlorsäure gegeben. Es scheiden sich dann allmählich nadelförmige Kristalle aus, die über Chlorcalcium getrocknet werden. Die Verbindung schmilzt nicht, sondern verpufft bei höherer Temperatur. Sie löst sich äußerst leicht in Wasser, leicht in Alkohol; ist aber unlöslich in Aether.

1. 0,23 g Sbst. verbrauchten bei der Neutralisation 4,75 ccm n/5 KOH (log. F = 00242)
2. 0,1364 g Sbst. verbrauchten bei der Neutralisation 3,8 ccm n/5 HOH (log. F = 00242)
   0,1015 g Sbst. gaben 10,1 ccm N (19°, 757 mm)

$C_6H_{10}O_2N_2$, $HClO_4$ (M = 242,6)
Ber. $HClO_4$ = 41,44 %; N = 11,55 %
Gef. „ (1) = 41,15 %; N (2) = 11,59 %.
„ (2) = 41,47 %.

Um nachzuweisen, daß bei der Einwirkung der Ueberchlorsäure keine Spaltung des Sarkosinanhydrids eingetreten war, wurde folgendermaßen verfahren:

Eine beträchtliche Menge der Verbindung wurde in möglichst wenig Wasser in der Kälte gelöst und die Lösung mit einer Auflösung von Chlorkalium versetzt. Es schied sich so Kaliumperchlorat aus, welches nach dem Stehen über Nacht abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde im Vakuum über Phosphorpentoxyd solange eingedampft, bis der Rückstand vollkommen trocken war. Zur Trennung der organischen Substanz von dem zur Fällung im Ueberschuß angewandten Kaliumchlorid wurde der Rückstand auf dem Wasserbad mit absolutem Alkohol erwärmt. Das Filtrat gab beim Einengen Kristalle, die nach dem Trocknen über Clorcalcium bei 146° (Schmelzpunkt des Sarkosinanhydrids 146,5°) schmolzen.

2. Vereinigung mit Weinsäure.

$C_6H_{10}O_2N_2$, $2COOH \cdot CHOH \cdot COOH$

Löst man Sarkosinanhydrid und Weinsäure im Molekularverhältnis 1 : 1 in Wasser und dampft etwas ein, so scheidet sich primär das Anhydrid aus. Nimmt man aber auf ein Mol Sarkosinanhydrid 2 Mole Weinsäure (a) oder auf 1 Mol Sarkosinanhydrid 3 Mole Weinsäure (b) und löst in Alkohol, so scheiden sich aus den Lösungen nach teilweisem Eindampfen unregelmäßig ausgebildete Kristalle ab, die nach dem Trocknen über Chlorcalcium bei 156° schmelzen. Die Identität der beiden Produkte a und b wurde durch die Stickstoffbesimmungen bewiesen.

a) 0,1150 g Sbst. gaben 6,2 ccm N (20°, 758 mm)
b) 0,1380 g „ „ 7,5 ccm N (21°, 757 mm)

$C_6H_{10}O_2N_2$, $2C_4H_4O_6$ (M = 442,2)

Ber. N = 6,39 %;
Gef. N (a) = 6,26 %;
N (b) = 6,29 %;

Beim Erhitzen auf 100° trat keine Gewichtsabnahme ein.

3. Vereinigung mit Zitronensäure.

$C_6H_{10}O_2N_2$, $COOH \cdot CH_2 \cdot C(OH) \cdot COOH \cdot CH_2 \cdot COOH$

a) Diese Verbindung wurde aus 0,14 g Sarkosinanhydrid und 0,46 g Zitronensäure (Molekularverhältnis 1 : 2) in alko-

holischer Lösung erhalten. Nach dem teilweisen Eindampfen der Lösung schied sich das Salz beim Erkalten in schönen kleinen Nadeln aus, die nach dem Trocknen über Chlorcalcium bei 179° schmolzen.

b) Dasselbe Produkt entstand, allerdings in geringerer Ausbeute, als die Komponenten im Molekularverhältnis 1 : 1 angewandt wurden. Es schmolz wiederum bei 179° und gab denselben Stickstoffwert wie das Salz a.

a) 0,1407 g Sbst. gaben 9,8 ccm N (19°, 757 mm)
b) 0,1215 g „ „ 8,7 ccm N (21°, 761 mm)

$C_6H_{10}O_2N_2$, $C_6H_8O_7$ (M = 334,1)

Ber. N = 8,39 %; Gef. N (a) = 8,11 %; N (b) = 8,33 %.

Erhitzen auf 100° ergab keine Gewichtsabnahme.

4. Vereinigungen mit p-Kresol-methyläther-sulfonsäure.

a) $C_6H_{10}O_2N_2$, $CH_3 \cdot C_6H_3 (OCH_3) (SO_2OH)$, $6H_2O$
b) $C_6H_{10}O_2N_2$, $CH_3 \cdot C_6H_3 (OCH_3) (SO_2OH)$, $5H_2O$
c) $C_6H_{10}O_2N_2$, $2CH^3 \cdot C_6H_3 (OCH_3) (SO_2OH)$, $6H_2O$

Der p-Kresolmethyläther wird am besten aus p-Kresol durch Methylieren mit Dimethylsulfat erhalten[1]). Das Rohprodukt wird mit Wasserdampf destilliert, das übergangene Oel im Scheidetrichter abgetrennt und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Rektifizieren siedet der Methyläther bei 175°. — Zur Sulfurierung[2]) versetzt man den Methyläther mit 120% der berechneten Menge konzentrierter Schwefelsäure, erwärmt das Gemisch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad, läßt es 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und gibt den entstandenen Kristallbrei vorsichtig in eisgekühltes Wasser. Beim Eindampfen der wässrigen Lösung scheidet sich die Sulfonsäure in farblosen Nadeln aus, die aus Wasser umkristallisiert werden. Sie schmelzen bei 108°.

---

[1]) Dissertation Th. Fleitmann, Bonn 1927.
[2]) G. Alleman, B. **50,** 1467, Anm. 2 (1917).

a) Die Verbindung a wird erhalten, wenn man 0,14 g Sarkosinanhydrid und 0,2 g p-Kresol-methyläther-sulfonsäure (Molekularverhältnis 1 : 1) in wenig Wasser löst und die Lösung ziemlich weit eindampft; es scheiden sich dann nach kurzer Zeit farblose Nadeln aus, die bereits über Chlorcalcium ihren Wassergehalt verlieren. Sie schmelzen nach dem Trocknen bei 101°. Die wasserhaltige Verbindung ist bereits bei 62° durchgeschmolzen.

0,1241 g lufttr. Sbst. verloren erst über P_2O_5 und dann bei 75° 0,0294 g an Gewicht.

0,1451 g lufttr. Sbst. gaben 8 ccm N (20°, 755 mm)

$C_6H_{10}O_2N_2$, $C_8H_{10}O_4S$, $6H_2O$ (M = 24°, 755 mm)

Ber. N = 6,19 %; H_2O = 23,90 %;
Gef. N = 6,30 %; H_2O = 23,69 %;

0,1354 g entwässerte Sbst. gaben 0,0944 g $BaSO_4$ (Cariusbest.)

$C_6H_{10}O_2N_2$, $C_8H_{10}O_4S$ (M = 344,2)

Ber. S = 9,32 %; Gef. S = 9,58 %;

b) Wird das Molekularverhältnis 1 : 1 der Komponenten beibehalten, aber Alkohol anstelle von Wasser als Lösungsmittel angewandt, so kristallisieren aus der stark eingeengten Flüssigkeit beim Stehen an der Luft wiederum kleine Nadeln aus. Ihre Eigenschaften sind die gleichen wie die der oben beschriebenen Verbindung, nur haben sie einen etwas geringeren Wassergehalt.

0,1170 g lufttr. Sbst. verloren erst über P_2O_5 und darauf bei 75° 0,0243 g an an Gewicht.

0,1226 g lufttr. Sbst. gaben 6,7 ccm N (24°, 756 mm)

$C_6H_{10}O_2N_2$, $C_8H_{10}O_4S$, $5H_2O$ (M = 434,3)

Ber. H_2O = 20,74 %; N = 6,45 %;
Gef H_2O = 20,77 %; N = 6,25 %.

0,1702 g entwässerte Sbst. gaben 0,1146 g $BaSO_4$ (Car. Best.)

$C_6H_{10}O_2N_2$, $C_8H_{10}O_4S$ (M = 344,2)

Ber. S = 9,32 %; Gef. S. = 9,25 g.

Daß die Substanz Wasser und nicht etwa Alkohol enthielt, ging daraus hervor, daß das beim Erhitzen gebildete

Destillat durch Tetramethyldiaminodibenzalaceton nicht gefärbt wurde.

c) Diese Molekülverbindung wird aus 0,14 g Sarkosinanhydrid und 0,4 g p-Kresol-methyläther-sulfonsäure (Molekularverhältnis 1 : 2) in wässriger Lösung erhalten. Die Kristallisation geht sehr leicht vor sich. Ueber Chlorcalcium verändert sich die Substanz nicht; sie schmilzt bei 78°. Zu den Analysen wurde eine über Chlorcalcium getrocknete Probe verwendet.

0,2151 g Sbst. verloren bei 75—100° 0,0351 g an Gewicht. (über 100° findet weitergehende Gewichtsabnahme statt).

0,1000 g Sbst. gaben 3,8 ccm N (24°, 754 mm)
0,1700 g Sbst. gaben 0,1195 g $BaSO_4$ (Cariusbest.)

$C_6H_{10}O_2N_2$, $2C_8H_{10}O_4S$, $6H_2O$ (M = 654,5)

Ber. H_2O = 16,52 %; N = 4,28 %; S = 9,80 %;
Gef. H_2O = 16,32 %; N = 4,33 %; S = 9,66 %.

Atomverhältnis N : S = 1,03 1.

5. Vereinigungen mit β-Naphtalinsulfonsäure.

a) $C_6H_{10}O_2N_2$, $C_{10}H_7$ (SO_2OH), $2H_2O$
b) $C_6H_{10}O_2N_2$, $2C_{10}H_7$ (SO_2OH) $^1/_2H_2O$

a) Diese Verbindung wird aus 0,14 g Sarkosinanhydrid und 0,26 g β-Naphtalinsulfonsäure (Molekularverhältnis 1 : 1) in wässriger Lösung erhalten. Nach einiger Zeit kristallisieren aus der konzentrierten Lösung farblose Nadeln aus, die lufttrocken bei 65° feucht werden und bei 110° durchgeschmolzen sind. Zu den Analysen wurde die lufttrockene Substanz verwendet.

0,0986 g Sbst. verloren bei 50—90° 0,0093 g an Gewicht (beim Erhitzen auf 100° trat weitere bedeutende Gewichtsabnahme unter Braunfärbung der Substanz ein.)

0,1446 g Sbst, gaben 8,8 czm N (16°, 756 mm)
0,1463 g „ „ 0,0878 g $BaSO_4$ (Cariusbest.

$C_6H_{10}O_2N_2$, $C_{10}H_8O_3S$, $2H_2O$ (M = 386,2)

Ber. H_2O = 8,33 %; N = 7,25 %; S = 8,30 %.
Gef. H_2O = 9,43 %; N = 7,15 %; S = 8,24 %.

b) Aus der Lösung von 0,07 g Sarkosinanhydrid und 0,26 g β-Naphtolinsulfonsäure (Molekularverhältnis 1 : 2) in wenig Alkohol scheiden sich allmählich kleine Nadeln aus, die lufttrocken bei 200° schmelzen. In ihnen liegt die Verbindung 1 : 2 vor.

0,1718 g lufttr. Sbst. verloren bei 140° 0,0028 g H_2O
0,1130 g „ „ gaben 4,6 ccm N (18°, 754 mm)

$C_6H_{10}O_2N_2$, $2C_{10}H_8O_3S$, $^1/_2H_2O$ (M = 567,4)

Ber. H_2O = 1,59 %; N = 4,94 %;
Gef. H_2O = 1,63 %; N = 4,74 %.

0,1612 g Sbst. (entwässert) gaben 0,1424 g $BaSO_4$

$C_6H_{10}O_2N_2$, $2C_{10}H_8O_3S$ (M = 558,3)

Ber. S = 11,49 %; Gef. S = 11,70 %.

Zum Nachweis, daß Sarkosinanhydrid bei der Darstellung der beiden Salze durch die Sulfonsäure nicht gespalten worden ist, löst man die Salze in wenig Wasser, neutralisiert vorsichtig mit Sodalösung, läßt das Wasser im Vakuum über Phosphorpentoxyd verdunsten und zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus. Dann dampft man das alkoholische Filtrat zur Trockene ein, löst den Rückstand wieder in absolutem Alkohol, filtriert und engt zur Kristallisation ein. Die erhaltenen Kristalle schmelzen nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd bei 144—145°, bestehen also aus Sarkosinanhydrid, dessen Schmelzpunkt in reinem Zustand bei 146,5° liegt.

6. Vereinigung mit 2,6-Naphtolsulfonsäure.

$2C_6H_{10}O_2N_2$, $C_{10}H_6(OH)(SO_2OH)$, $2H_2O$

Man erhält diese Molekülverbindung, wenn man 0,14 g Sarkosinanhydrid und 0,11 g 2,6-Naphtolsulfonsäure (Molekularverhältnis 2 : 1) in etwas Alkohol löst und das Lösungsmittel bis auf einen kleinen Rest abdampft. Es kristallisieren dann langsam kleine haardünne Nädelchen aus, die nach dem Trocknen über Chlorcalcium silberglänzend sind. Sie schmelzen unter hartnäckiger Zurückhaltung von Luftbläschen bei 78°.

Nimmt man die Komponenten im Molekularverhältnis 1 : 1, so scheidet sich aus der wässrigen Lösung ein Kristallgemisch aus, das in einem Intervall von 53—96° schmilzt.

Löst man 0,21 g Sarkosinanhydrid und 0,11 g 2,6-Naphtolsulfonsäure (Molekularverhältnis 3 : 1) in Alkohol und läßt dann auskristallisieren, so entstehen dem Sarkosinanhydrid ähnliche Kristalle, die zwischen 71 und 121° schmelzen und einen so hohen Stickstoffgehalt (15,1 %) besitzen, daß kein Salz vorliegen kann.

0,0700 g Sbst. verloren bei 50—65° 0,0045 g an Gewich (über P_2O_5 trat kein Gewichtsverlust ein; beim weiteren Erhitzen verlor die Substanz unter Braunfärbung noch bedeutend an Gewicht).

0,1012 g Sbst. gaben 9,25 ccm N (24°, 761 mm)
0,0984 g „ „ „ 0,0413 g $BaSO_4$ (Cariusbest.)

$2C_6H_{10}O_2N_2$, $C_{10}H_8O_4S$, $2H_2O$ (M = 544,2)

Ber. N = 10,29 %; H_2O = 6,62 %; S = 5,88 %.
Gef. N = 10,52 %; H_2O = 6,43 %; S = 5,77 %.

Atomverhältnis N : S = 4,18 : 1.

7. Vereinigung mit der Säure des β-Naphtolorange.

$C_6H_{10}O_2N_2$, $C_{10}H_6(OH)\cdot N_2\cdot C_6H_4(SO_2OH)$, $4H_2O$

β-Naphtolorange wird nach P. Grieß [1]) durch Kupplung von diazotiertem sulfanilsaurem Natrium mit β-Naphtol erhalten.

Die freie Säure wird am besten folgendermaßen dargestellt [2]). Der Farbstoff wird in heißem Wasser gelöst und zur Lösung ein reichlicher Ueberschuß von konzentrierter Salzsäure gegeben. Die voluminöse Auscheidung wird abgenutscht, in Alkohol gelöst, die Lösung filtriert und durch allmähliches Zufließenlassen von konzentrierter Salzsäure die Farbsäure wieder ausgefällt. Dann wird das Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Salzsäure mindestens noch einmal wiederholt. Die

---

[1]) P. Gries, B. **11,** 2191 (1878).
[2]) Vgl. A. W. Hofmann, B. **10,** 1378 (1877).

Säure bildet so mikrokristalline Nadeln, die beim Trocknen bei 100° grünen Oberflächenglanz annehmen. Die Säure darf nicht auf Ton abgepreßt werden, da leicht Aluminiumsalze entstehen.

Aschebestimmung der Säure:

0,0880 g Sbst. gaben beim Glühen 0,0002 g Asche = 0,23 %.

a) Man erhält das gewünschte Salz in drusenförmig zusammengewachsenen, orangeroten Prismen, wenn man die Lösungen von 0,14 g Sarkosinanhydrid und 0,33 g Säure (Molekularverhältnis 1 : 1) in je 2 ccm Alkohol zusammengibt, etwas eindampft und dann kurze Zeit stehen läßt. Die Substanz wird auf Filtrierpapier über Chlorcalcium getrocknet.

b) Gibt man die Komponenten im Molekularverhältnis 1 : 2 in alkoholischer Lösung zusammen, so kommt zunächst die relativ schwer lösliche Farbstoffsäure zur Abscheidung.

c) Nimmt man die Komponenten im Molekularverhältnis 2 : 1, so erhält man bei der nur langsam einsetzenden Kristallisation ein Gemisch, in welchem im wesentlichen die Verbindung 1 : 1 wieder vorhanden ist, der aber freies Sarkosinanhydrid beigemischt ist. Hierauf weist der Wert der Stickstoffbestimmung hin, wie auch die Tatsache, daß beim Erhitzen keine Gewichtskonstanz zu erzielen ist (Verflüchtigung von Sarkosinanhydrid).

a) 0,1468 g Sbst. verloren bei 85—120° 0,0194 g H_2O
0,1094 g „ gaben 9,8 ccm N (21°, 761 mm)
0,1382 g „ „ 0,0614 g $BaSO_4$ (Cariusbest.)
c) 0,1034 g „ „ 10,1 ccm N (27°, 760 mm)

$C_6H_{10}O_2N_2$, $C_{16}H_{12}O_4N_2S$, $4H_2O$ (M = 542,3)

Ber. H_2O = 13,29 %; N = 10,33 %; S = 5,91 %.
(a) Gef. H_2O = 13,21 %; N = 10,41 %; S = 6,10 %.
(c) N = 11,11 %.
Atomverhältnis N : S = 3,91 : 1.

8. Vereinigung mit der Säure des Ponceau 2R.

$3C_6H_{10}O_2N_2$, $2C_{10}H_4(OH)(SO_2OH)_2 \cdot N_2 \cdot C_6H_3 \cdot (CH_3)_2$, $10H_2O$

Das Ponceau 2R wird nach O. N. Witt[1]) durch Kupplung von diazotiertem m-Xylidin mit R-Salz erhalten.

[1]) O. N. Witt, B. **21**, 3479 (1888).

Die freie Säure wird ähnlich der Säure des β-Naphtolorange dargestellt. Sie wird aus der wässrigen Lösung des Farbstoffs mit konz. Salzsäure ausgefällt und darauf noch einmal aus Wasser und zweimal aus Alkohol unter Zusatz von konz. Salzsäure umkristallisiert. Die so erhaltenen dunkelroten Nadeln werden bei 100° getrocknet.

Aschebestimmung der Säure.

0,1314 g Sbst. gaben beim Glühen 0,0002 g Asche = 0,15 %

Zur Darstellung der Molekülverbindung gibt man die Lösung von 0,14 g Sarkosinanhydrid in möglichst wenig Wasser zu der abgekühlten wässrigen Lösung von 0,21 g Säure (Molekularverhältnis 2 : 1) und dampft im Vakuum über Chlorcalcium bei gewöhnlicher Temperatur ein. Es scheiden sich dann aus der konz. Lösung schöne, dunkelrote Nadeln aus. Sie werden auf Ton abgepreßt und über Chlorcalcium getrocknet.

Bei Anwendung der Molekularverhältnisse 1 : 1 und 3 : 1 erhält man keine brauchbaren Resultate, da dann die Kristallisation erst bei fast vollständigem Verdunsten des Lösungsmittels einsetzt.

0,1079 g Sbst. gaben 9 ccm N (27°, 765 mm)
4,982 mg „ eines nochmals dargest. Produktes gaben 0,394 ccm N (19°, 763 mm)
0,1406 g „ verloren bei 90—110° 0,0168 g an Gewicht
0,1669 g „ gaben 0,1041 g $BaSO_4$ (Cariusbest.)

$3C_6H_{10}O_2N_2$, $5C_{18}H_{16}O_7N_2S_2$, $10H_3O$ (M = 1478,9)

Ber. N = 9,47 %; H_2O = 12,18 %; S = 8,67 %;
Gef. N = 9,55 %; H_2O = 11,95 %; S = 8,57 %;
N = 9,28 %.

Atomverhältnis N : S = 2,55 : 1 bzw. 10,2 : 4.

9. Negative Versuche mit Schwefelsäure und Natriumbisulfat.

Versuche mit Schwefelsäure.

Um Sarkosinanhydrid in konz. Schwefelsäure in genügender Menge zu lösen, muß man schwach erwärmen. Dabei wird

aber das Sarkosinanhydrid aufgespalten bzw. ganz zersetzt, wobei sich die Lösung allmählich dunkel färbt.

Löst man Sarkosinanhydrid in verdünnter Schwefelsäure und dampft darauf weitgehend ein, so scheiden sich beim Erkalten weiche Nadeln aus, die auf Ton abgepreßt und über Chlorcalcium getrocknet werden. Sie schmelzen bei 137°. Der Schwefelgehalt beträgt nur 1,98 %, sodaß jedenfalls nicht das gesuchte Sulfat vorliegt.

0,0938 g Sbst. gaben 0,0135 g $BaSO_4$ (Cariusbest.)
Gef. S = 1,98 %.

Versuche mit Natriumbisulfat.

Löst man Sarkosinanhydrid und Natriumbisulfat im Molekularverhältnis 1 : 1 in Wasser und dampf etwas ein, so scheiden sich aus der stark sauren Lösung nur wenige Kristalle aus. Diese beginnen nach dem Trocknen über Chlorcalcium bei 137° zu schmelzen; ein Teil der Substanz schmilzt erst bei 146°, der Rest bleibt ungeschmolzen. Es liegt also ein Gemisch und keine einheitliche Verbindung vor.

Beim Molekularverhältnis 2 : 1 der Komponenten werden die gleichen Erscheinungen beobachtet; beim Molekularverhältnis 1 : 2 sind die ausgeschiedenen Kristalle stickstoffrei und haben überhaupt keinen Schmelzpunkt.

V. Ammoniak-Additionsprodukte.

Zur Ammoniak-Addition wurde ein U-Rohr benutzt, das zwei seitliche Absätze zum Durchleiten von Gasen und einen Tubus zum Einführen der Substanz besaß; alle drei Oeffnungen konnten durch Glasschliffkapseln abgeschlossen werden. Vor dem eigentlichen Anlagerungsversuch wurde festgestellt, wie groß daß Gewicht des Rohres mit Luft gefüllt und mit Ammoniak gefüllt war. Dann wurde die Substanz eingewogen und über Natronkalk getrocknetes Ammoniak bis zur Gewichtskonstanz durch das Rohr geleitet. Um festzustellen, ob das addierte Ammoniak relativ fest gebunden war, wurde dann

noch über Phosphorpentoxyd getrocknete Luft bis zur Gewichtskonstanz durch die Apparatur geleitet.

A. Verbingungen der Ketone.

1. Ammoniakverbindung des Resacetophenons.

$$CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2,\ {}^1/_2NH_3$$

Resacetophenon wurde nach Nencki uud Sieber[1]) durch Zusammenschmelzen von Rosorcin, Eisessig und Chlorzink erhalten. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus verdünnter Salzsäure unter Zusatz von Tierkohle bildete das Keton farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 143°.

Durch 9-stündiges Ueberleiten von Ammoniak (bis zur Gewichtskonstanz) nahm das Keton $^1/_2$ Mol Ammoniak auf; das addierte Ammoniak ließ sich durch 4-stündiges Ueberleiten von Luft nicht wieder verdrängen.

0,1324 g Sbst. nahmen bis zur Gewichtskonst. 0,0071 g NH_3 auf.

Ber. für die Aufn. von $^1/_2$ Mol NH_3 5,60 %; Gef. 5,36 %.

2. Ammoniakverbindung des Benzoylresorcins.

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2,\ 1NH_3$$

Benzoylresorcin wurde nach Komarowsky u. von Kostanecki[2]) durch Zusammenschmelzen von Resorcin, Benzoesäure und Chlorzink dargestellt. Es kristallisierte aus Benzol in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 143,5°.

Bei 12-stündigem Ueberleiten von Ammoniak wurde etwas mehr als 1 Mol Ammoniak aufgenommen.

0,1644 g Sbst. nahmen bis zur Gewichtskonst. 0,0156 g NH_3 auf.

Ber. für die Aufn. von 1 Mol NH_3 7,94 %; Gef. 9,50 %.

---

[1]) Nencki u, Sieber, J. pr. (2) **23,** 147.

[2]) Komarowsky u. v. Kostanecki, B. **27,** 1998 (1894)

Nach 10-stündigem Ueberleiten von Luft über die Ammoniakverbindung war ein Gewichtsverlust von 0,0028 g Ammoniak eingetreten; es waren dann also noch 0,0128 g Ammoniak addiert. Die Ammoniakaufnahme betrug dann noch 7,79 %; es lag also reines Monoammoniakat vor.

3. Negative Versuche mit Päonol und Benzoylresorcin-p-methyläther.

Versuch mit Päonol.

Päonol wurde nach der Angabe in der Dissertation von Ph. Fischer[1]) durch Methylierung des Resacetophenons mit Dimethylsulfat erhalten. Es kristallisierte aus Alkohol in langen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 51°.

Nach 4-stündigem Ueberleiten von Ammoniak war keine Ammoniakaufnahme festzustellen.

Versuch mit Benzoylresorcin-p-methyläther.

Dieser Aether wurde durch Methylierung von Benzoylresorcin in methylalkoholischer Lösung mit Dimethylsulfat erhalten und durch Wasserdampfdestillation gereinigt. Er schied sich aus dem wäßrigen Destillat allmählich in kristallinischer Form aus. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol schmolz er bei 66°.

Nach 6-stündigem Ueberleiten von Ammoniak war noch kein NH_3 addiert. Die beobachtete Gewichtsabnahme entsprach der durch den Ersatz der Luft durch Ammoniak bedingten Gewichtsdifferenz.

---

[1]) Ph. Fischer, Diss. Zürich 1913.

B. Verbindnngen der Anthrachinone.

1. Ammoniakverbindung des α-Oxy-anthrachinons.

$C_{14}H_7O_2(OH), 1NH_3$

α-Oxy-anthrachinon wurde mir liebenswürdigerweise von der J.-G. Farbenindustrie A.-G., Werk Höchst, zur Verfügung gestellt. Das Rohprodukt wurde aus Alkohol umkristallisiert und schmolz dann bei 195,5°.

Nach 8-stündigem Ueberleiten von Ammoniak wurde Gewichtskonstanz erreicht; die Farbe der Substanz war dann von gelb nach rot umgeschlagen.

0,1380 g Sbst. nahmen bis zur Gewichtskonst. 0,0103 g NH_3 auf Ber. für die Aufnahme von 1 Mol NH_3 7,60 %, gef. 7,46 %.

Als nun 4 Stunden lang über die Ammoniakverbindung Luft geleitet wurde, war die Substanz wieder gelb gefärbt und das Gewicht der Einwage wieder erreicht. Das addierte Ammoniak wurde also wieder abgegeben.

2. Ammniakverbindung des β-Oxy-anthrachinons.

$C_{14}H_7O_2(OH), 1NH_3$

Das β-Oxy-anthrachinon wurde mir gleichfalls von der J.-G. Farbenindustrie A.-G., Werk Höchst, überlassen. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol schmolz das Produkt bei 302°.

Nach 7-stündigem Ueberleiten von Ammoniak war 1 Mol NH_3 aufgenommen, wobei die Farbe der Substanz von gelbgrün nach rotbraun umgeschlagen war.

0,1128 g Sbst. nahmen bis zur Gewichtskonst. 0,0085 g NH_3 auf.

Ber. für die Aufn. von 1 Mol NH_3 7,60%; Gef. 7,54 %.

Beim Ueberleiten von Luft über die Ammoniakverbindung trat kein Ammoniakverlust ein; auch blieb die rotbraune Farbe erhalten.

3. Ammoniakverbindung des Alizarins.

$C_{14}H_6O_2(OH)_2$, $1NH_3$

Das reine käufliche Alizarin wurde noch einmal aus Alkohol umkristallisiert und dann bei 100° getrocknet.

Nach 9-stündigem Ueberleiten von Ammoniak hatte Alizarin 1 Mol Ammoniak aufgenommen. Die Substanz hatte dabei eine dunkelviolette Farbe angenommen. Diese änderte sich nicht, als über die Ammoniakverbindung 3 Stunden lang trockene Luft geleitet wurde; es trat kein Ammoniakverlust ein.

0,1346 g Sbst. nahmen bis zur Gewichtskonst. 0,0096 g NH_3 auf.

Ber. für die Aufn. von 1 Mol NH_3 7,10 %; gef. 7,13 %.

4. Ammoniakverbindung des 1-Oxy-2-methoxy-anthrachinons.

$C_{14}H_6O_2(OH)(OCH_3)$, $1NH_3$

1-Oxy-2-methoxy-anthrachinon wurde nach der Vorschrift von Graebe[1]) durch Methylierung von Alizarin mittels Dimethylsulfat erhalten. Das aus Alkohol umkristallisierte Produkt bildete orangegelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 226°.

Unter Aenderung der Farbe von orangegelb nach purpurrot nahm das Oxyketon in 9 Stunden 1 Mol Ammoniak auf. Beim Ueberleiten von Luft wurde das addierte Ammoniak wieder abgespalten, wobei sich die Substanz wieder orangegelb färbte.

0,1340 g Sbst. nahmen bis zur Gewichtskonst. 0,0091 g NH_3 auf.

Ber. für die Aufn. von 1 Mol NH_3 6,70 %; gef. 6,79 %.

5. Ammoniakverbindung des Chinizarins.

$C_{14}H_6O_2(OH)_2$, $1NH_3$

Das rohe Chinizarin wurde sublimiert und dann aus Xylol umkristallisiert. Lange rote Nadeln vom Schmelzpunkt 194°.

[1]) Graebe, A. **318,** 369.

Die Aufnahme von Ammoniak ging bei diesem Oxyketon sehr langsam vor sich. Erst nach 48 Stunden war Gewichtskonstanz erreicht. Die Farbe der Substanz war dann dunkelviolett geworden. Beim nachfolgenden Ueberleiten von Luft trat kein Gewichtsverlust ein.

Beim Aufschlämmen in Wasser wurde die Ammonikverbindung langsam wieder rot; dabei trat starker Geruch nach Ammoniak auf. Das wieder rot gewordene Produkt zeigte den Schmelzpunkt des Chinizarins und enthielt keinen Stickstoff.

0,2014 g Sbst. nahmen bis zur Gewichtskonst. 0,0142 g NH_3 auf.

Ber. für die Aufn. von 1 Mol NH_3 7,10 %; gef. 7,05 %.

6. Negativer Versuch mit Anthrachinon.

Das käufliche Anthrachinon wurde aus Eisessig umkristallisiert. Es schmolz dann bei 285°.

Nach 4-stündigem Ueberleiten von Ammoniak war keine Ammoniakaufnahme eingetreten.

C. Verbindungen der Azokörper.

1. Ammoniakverbindung des p-Oxy-azobenzols.

$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4(OH),\ 1NH_3$

p- Oxyazobenzol wird nach Mazzara[1]) durch Eingießen einer wässrigen Lösung von Anilinnitrat und Phenol in eine wässrige Lösung von Kaliumnitrit erhalten. Durch Lösen in Eisessig und Kochen mit Tierkohle wird das Rohprodukt gereinigt und dann aus Benzol umkristallisiert. Es bildet dann orangegelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 152°.

Nach 11-stündigem Ueberleiten von Ammoniak war 1 Mol Ammoniak aufgenommen worden, ohne daß eine Farbänderung eingetreten war. Als dann 12 Stunden lang Luft über die Ammoniakverbindung geleitet wurde, war die ursprüngliche Substanz wieder regeneriert.

---

[1]) Mazzara, J. **1879,** 465.

0,1512 g Sbst. nahmen bis zur Gewichtskonst. 0,0130 g NH_3 auf. Ber. für die Aufn. von 1 Mol NH_3 8,60 %; gef. 8,60 %.

2. Negative Versuche mit Azobenzol, Phenyl-azo-p-kresol, 4-Oxy-1-phenyl-azonaphtalin und 2-Oxy-1-phenyl-azonaphtalin.

Das käufliche Azobenzol wurde aus Alkohol umkristallisiert. Die orangegelben Blättchen schmolzen bei 68°. — Nach 4-stündigem Ueberleiten von Ammoniak war keine Addition erfolgt.

Phenyl-azo-p-kresol wurde nach Liebermann und v. Kostanecki[1]) durch Kupplung von Bezoldiazoniumchlorid mit p-Kresol erhalten. Es wurde aus Benzol umkristallisiert und bildete so goldglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 108°. Selbst nach 48-stündigem Ueberleiten von Ammoniak war keine Addition eingetreten.

4-Oxy-1-phenyl-azonaphtalin und 2-Oxy-1-phenyl-azonaphtalin wurden nach O. N. Witt[2]) durch Kupplung von α- bzw. β-Naphtol mit Benzoldiazoniumchlorid erhalten. Das erstere Produkt wurde aus Benzol umkristallisiert; kleine rotbraune Nadeln vom Schmelzpunkt 206°. ZumUmkristallisieren der zweiten Substanz wurde Alkohol angewandt; schöne rote Nadeln, die bei 129° schmolzen. — Beide Verbindungen erwiesen sich als indifferent gegen Ammoniak.

VI. Piperidin-Additionsprodukte.

Zur Anlagerung von Piperidin an die Oxykörper wurden die Substanzen unter Erwärmen in Piperidin gelöst und die Lösung verschlossen zur Kristallisation stehen gelassen.

---

[1]) Liebermann u. v. Kostanecki, B. **17,** 878 (1884).

[2]) O. N. Witt, B. **30,** 2657 (1897); vergl. dazu Liebermann, B. **16,** 2858 (1883).

A. Verbindungen der Ketone.

1. Piperidinverbindung des Resacetophenons.

$CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2$, $C_5H_{10}NH$

Aus der Lösung des Resacetophenons in Piperidin kristallisierten beim Stehen kleine farblose Blättchen aus. Nach der Analyse lag eine Verbindung mit 1 Mol Piperidin vor.

0,1134 g Sbst. gaben 5,7 ccm N (21°, 745 mm)

$C_8H_8O_3$, $C_5H_{11}N$ (M = 237,2)

Ber. N = 5,91 %; gef. N = 5,72 %.

2. Negativer Versuch mit Päonol.

Beim Umkristallisieren des Päonols aus Piperidin wurden farblose Nadeln erhalten, die wie das Ausgangsprodukt bei 51° schmolzen. Sie stellten also unverändertes Päonol dar.

B. Verbindungen der Anthrachinone.

1. Piperidinverbindung des α-Oxyanthrachinons.

α-Oxyanthrachinon löst sich mit roter Farbe in Piperidin. Es scheiden sich ebensolche Kristalle aus. Diese nehmen aber beim Trocknen über Phosphorpentoxyd ziemlich schnell wieder ihre ursprünglich gelbe Farbe an und schmelzen dann wie das Ausgangsprodukt bei 195°. Es bildet sich also eine lockere Molekülverbindung zwischen α-Oxyanthrachinon und Piperidin, die nicht zur Analyse zu bringen ist.

2. Piperidinverbindung des β-Oxyanthrachinons.

$C_{14}H_7O_2(OH)$, $C_5H_{10}NH$

Die Lösung des β-Oxy-anthrachinons in Piperidin ist rotbraun gefärbt. Die Kristallisation setzt schwer ein. Ganz

allmählich scheiden sich kleine, rotbraune Nadeln aus, die für spätere Versuche als Impfmaterial verwendet werden. Beim Aufbewahren über Phosphorpentoxyd zersetzt sich das Salz nur wenig. Löst man die Verbindung in wenig Wasser und versetzt die Lösung mit etwas Salzsäure, so scheidet sich das gelbgrüne, freie β-Oxyanthrachinon vom Schmelzpunkt 302° aus. Die Stickstoffbestimmungen zweier Substanzproben gaben etwas zu niedrige Werte.

1. 0,1073 g Sbst. gaben 3,4 ccm N (19°, 762 mm)
2. 0,0876 g Sbst. gaben 2,6 ccm N (26°, 765 mm)

$C_{14}H_8O_3$, $C_5H_{11}N$ (M = 309,2)

Ber. N = 4,53 %; gef. N (1) = 3,71 %
gef. N (2) = 3,45 %.

3. Piperidinverbindung des Alizarins.

$C_{14}H_6O_2(OH)_2$, $C_5H_{10}NH$

Alizarin löst sich in warmem Piperidin mit dunkelvioletter Farbe. Beim Erkalten scheiden sich kleine dunkelviolette Nadeln aus, die über Phosphorpentoxyd getrocknet werden. Das Salz ist in Wasser leicht löslich. Durch Zugabe von etwas Salzsäure zur wässrigen Lösung wird freies Alizarin wieder regeneriert.

0,1192 g Sbst. gaben 4,4 ccm N (16°, 759 mm)

$C_{14}H_8O_4$, $C_5H_{11}N$ (M = 325,2)

Ber. N = 4,31 %; gef. N = 4,35 %.

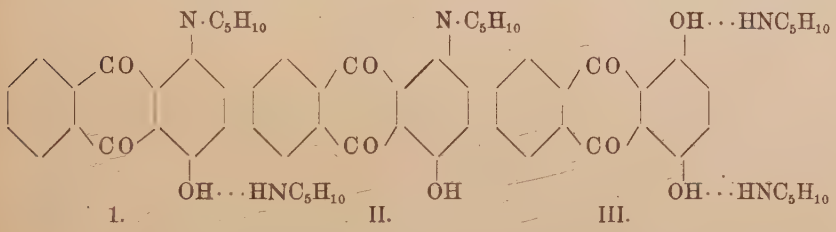
4. Piperidinverbindung mit 1-Oxy-2-methoxyanthrachinon.

1-Oxy-2-methoxyanthrachinon löst sich in Piperidin mit roter Farbe. Aus der Lösung scheiden sich allmählich rote Kristalle aus, die aber beim Trocknen über Phosphorpentoxyd wieder gelb werden und wieder unverändertes Ausgangsprodukt geben.

5. Piperidinverbindungen des Chinizarins.

Chinizarin löst sich in Piperidin mit tiefvioletter Farbe. Aus der Lösung kristallisieren ganz allmählich kleine, fast schwarze Kristalle aus, die über Phosphopentoxyd getrocknet bei etwa 181° schmelzen. Sie lösen sich, im Gegensatz zu den übrigen Piperidinverbingungen, nicht in Wasser; auch werden sie durch verdünnte Salzsäure nicht zersetzt. Dieses Verhalten läßt im Zusammenhang mit den Analysenresultaten darauf schließen, daß Substitution von Hydroxyl durch den Piperidinrest (NC_5H_{10}) stattgefunden hat. Mit dieser Annahme stimmen auch die Angaben in einem Patent von Fr. Baeyer & Co.[1]) überein.

Wahrscheinlich entsteht bei unserem Verfahren im wesentlichen die Verbindung I, die aber mit den Verbindungen II u. III verunreinigt ist.



Die Stickstoffbestimmungen zweier verschiedener Substanzproben gaben folgende etwas abweichende Resultate.

1. 0,1276 g Sbst. gaben 6,3 ccm N (18°, 759 mm)
2. 0,1296 g „ „ 7 ccm N (19°, 766 mm)

Gef. N (1) = 5,78%; N (2) = 6,36%.

Für eine Verbindung der Formel I würde sich der Stickstoffwert zu 7,14% berechnen.

Wird die Substanz auf 110° erhitzt, so verliert sie ihre Kristallstruktur und ihre blauschwarze Farbe, die in ein rötliches Schwarz übergeht. Gleichzeitig gibt sie etwas mehr als 1 Mol Piperidin ab.

---

[1]) Fr. Baeyer & Co., C. **1902,** 1372 uud 1375.

0,1598 g Sbst. verloren bei 110° 0,0398 g an Gewicht
I. $C_{24}H_{28}O_3N_2$ (M = 392,2)
Ber. Pi. = 21,70%; Gef. Pi. = 24,91%.

Der Stickstoffwert des erhitzten Produktes ist etwas geringer als der für eine Verbindung der Formel II berechnete.

0,0960 g Sbst. gaben 3,2 ccm N (18°, 759 mm)
II. $C_{19}H_{13}O_3N$ (M = 307,1)
Ber. N = 4,56%; Gef. N = 3,91%.

6. Negativer Versuch mit Anthrachinon.

Anthrachinon löst sich schwer in Piperidin. Aus der heiß filtrierten Lösung kristallisieren beim Erkalten schwach gelbgrün gefärbte Nadeln aus, die wie Anthrachinon bei 285° schmelzen. Bei 3-stündigem Erhitzen auf 100° zeigen sie keine Gewichtsabnahme.

C. Verbindungen der Azokörper.

1. Nicht isolierbare Produkte des p-Oxy-azobenzols und des 4-Oxy-1-phenyl-azonaphtalins.

Die beiden genannten Azokörper lösen sich leicht in Piperidin. Das erste Produkt gibt eine orangerote, das zweite eine dunkelrote Lösung. Selbst nach tagelangem Stehen an der Luft oder über Chlorcalcium findet keine Kristallisation statt. Es bleiben dicke syrupöse Massen zurück.

2. Negative Versuche mit Azobenzol, Phenylazo-p-kresol und 2-Oxy-1-phenyl-azonaphtalin.

Diese drei Azokörper kristallisieren aus Piperidin unverändert aus. Die abgeschiedenen Produkte haben die Schmelzpunkte der Ausgangsmaterialien. Beim Erhitzen auf 100° findet bei II und III keine Gewichtsabnahme statt.

VII. Anlagerungsversuche mit Eisessig und Buttersäure.

Anthrachinon, Azobenzol und 2-Oxy-1-phenyl-azonaphtalin wurden aus Eisessig umkristallisiert. Alle drei Verbindungen wurden unverändert zurückerhalten.

Ebenso kristallisierten Anthrachinon und Azobenzol unverändert aus Buttersäure aus. Die Schmelzpunkte waren unverändert. Das aus Buttersäure umkristallisierte Anthrachinon gab bei 100° keine Gewichtsabnahme.

VIII. Aufnahme von Schmelzkurven.

A. Versuche mit p-Toluylsäure.

Die Anlagerungsversuche wurden nach dem Auftauverfahren von Rheinboldt[1]) durchgeführt.

Käufliche p-Toluylsäure wurde mehrmals aus verdünntem Alkohol umkristallisiert; sie bildete dann lange farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 178°.

1. p-Toluylsäure und Azobenzol.

Azobenzol wird durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol in goldgelben Blättchen vom Schmelzpunkt 68° erhalten.

Daten für die Schmelzpunktskurve.

Gewichtsprozente Azobenzol:											
100	95	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
Auftaupunkte:											
66,5	61	61,5	61,5	62	61,5	61,5	61,5	62	62	62	176
Schmelzpunkte:											
68	66	87	118	133	143	152	160	166,5	171	175	178

[1]) H. Rheinboldt u. seine Schüler, J. pr. (2) **111,** 242 (1925); **112,** 187 (1926); C **1926,** I, 2068; Z. angew. **38,** 391, 970, usw.

Die nach diesen Daten gezeichnete Kurve gibt keinen Anhaltspunkt für die Existenz einer Molekülverbindung zwischen p-Toluylsäure und Azobenzol.

2. p-Toluylsäure und α-Methoxyanthrachinon.

α-Methoxyanthrachinon wurde mir freundlicherweise von der I.-G.-Farbenindustrie A.-G., Werk Höchst, zur Verfügung gestellt. Es wurde mehrmals aus Alkohol umkristallisiert und bildete dann kleine grünlich-gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 169,5°.

Daten für die Schmelzpunktskurve.

Gewichtsprozente α-Methoxyanthrachinon.										
100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
Auftaupunkte:										
167,5	137	136,5	136,5	137	136,5	136,5	136,5	136,5	136,5	176
Schmelzpunkte:										
169,5	162	155	148	141,5	149,5	156,5	164	169	174	178

Die Daten ergeben ein Kurvenbild ohne Maximum; eine Verbindung der Komponenten existiert nicht.

3. p-Toluylsäure und Acetylbiphenyl.

Acetylbiphenyl wurde nach Willgerodt[1]) aus Biphenyl, Acetylchlorid und Aluminiumchlorid hergestellt, nach Dilthey[2]) durch Wasserdampfdestillation von beigemengtem Biphenyl befreit und durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Tierkohle und mehrmaliges Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Glänzende, farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 121°.

---

[1]) Willgerodt, J. pr. (2) **81,** 394 (1910).
[2]) W. Dilthey, J. pr. (2) **101,** 194 (1920).

Daten für Schmelzpunktskurve

Gewichtsprozente Acetylbiphenyl:

100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0

Auftaupunkte:

118,5	103	103	103,5	103,5	103,5	103	103	103	103,5	176

Schmelzpunkte:

121	114	108	123	138,5	148	155	161	167,5	173,5	178

Nach diesen Daten geben die Komponenten keine Verbindung miteinander.

B. Versuche mit β-Naptylamin.

Zur kochenden wässrigen Aufschlämmueg des käuflichen β-Naphtylamins wurde soviel Alkohol hinzugefügt, daß gerade eine klare Lösung entstand. Beim Abkühlen schieden sich perlmutterglänzende Blättchen aus, die nach mehrmaliger Wiederholung des Reinigungsverfahrens bei 111,5° schmolzen.

1. β-Naphtylamin und Azobenzol.

Daten für die Schmelzpunktskurve.

Gewichtsprozente Azobenzol:

100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0

Auftaupunkte:

66,5	57,5	57	57,5	57,5	58	58	58	58	109,5

Schmelzpunkte:

68	66,5	61	73	81	88	93	99,5	103,5	107	111,5

Die beiden Komponenten geben keine Verbindung miteinander.

2. β-Naphtylamin und α-Methoxyanthrachinon.

$C_{10}H_7NH_2, 2C_{14}H_7O_2(OCH_3)$

Daten für die Schmelzpunktskurve.

Gewichtsprozente α-Methoxyanthrachinon:

0 10 20 30 40 50 60 70 77 80 85 90 100

Auftaupunkte:

109,5 99,5 99 100 100 99,5 100 100,5 143 146 145 146 167,5

Schmelzpunkte:

111,5 106 102,5 118,5 131 141 146 150 151 151 152,5 160 169,5

Diese Daten ergeben ein Kurvenbild mit einem deutlichen Maximum bei dem Molekularverhältnis 1 : 2 der Komponenten. Es muß also eine entsprechende Verbindung darstellbar sein; auf ihre Existenz deutet schon die Tatsache hin, daß beim Verreiben des farblosen β-Naphtylamins mit dem grüngelben α-Methoxyanthrachinon eine orangerote Farbe auftritt.

In reinem Zustand erhält man die Verbindung, wenn man 0,14 g β-Naphtylamin und 0,5 g α-Methoxyanthrachinon (Molekularverhältnis 1 : 2) in Benzol löst und die Lösung zur Kristallisation stehen läßt. Es scheiden sich dann bald kleine orangerote Kristalle aus, die über Chlorcalcium getrocknet werden.

0,1358 g Sbst. gaben 2,65 ccm N (20°, 759 mm)
$C_{10}H_9N, 2C_{15}H_{10}O_3$ (M = 619,2)
Ber. N = 2,26 %; Gef. N = 2,27 %.

3. β-Naphtylamin und Acetylbiphenyl.

Daten für die Schmelzpunktskurve.

Gewichtsprozente Acetylbiphenyl:

0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100

Auftaupunkte:

109,5 76 76 75,5 75,5 75 75,5 76 76 76 118,5

Schmelzpunhte:

111,5 107 103 96 89,5 82 86 96,5 107 113,5 121

Das entsprechde Kurvenbild ist typisch für ein Konglomeratsystem; eine Verbindung existiert also nicht.

IX. Färbeversuche mit Wolle und Seide.

A. Versuche mit Wolle.

Zu den folgenden Versuchen wurde feiner, technisch gereinigter Kammzug verwendet, der mir von der J.-G. Farbenindustrie A.-G., Werk Leverkusen, zur Verfügung gestellt wurde. Damit er immer den gleichen Feuchtigkeitsgehalt behielt, wurdeer in einer großen Glasflasche aufbewahrt. Der durchschnittliche Feuchtigkeitsgehalt wurde durch einstündiges Trocknen bei 95° von zwei verschiedenen Proben festgestellt.

1,7960 g Wolle verloren bei 95° 0,2136 g an Gewicht = 11,89 % H_2O
1,7270 „ „ „ 95° 0,2036 g „ „ = 11,95 % H_2O

1. Versuchsmethode.

Zur Durchführung der quantitativen Färbeversuche wurden weithalsige Schliffkolben von 250 ccm Inhalt mit Rückflußkühler angewandt. Da die Wolle beim Behandeln mit verschiedenen Flüssigkeiten Substanzverlust erleidet, mußte zunächst dieser pro Gramm Wolle festgestellt werden. Etwa 2,5 g Wolle wurden mit 75 ccm des Lösungsmittels (Flottenverhältnis 1 : 30) während einer bestimmten Zeit auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wurde abgekekühlt und die Flüssigkeit in ein Becherglas gegossen. 25 ccm dieser Flüssigkeit ($^1/_3$ der angewandten Menge) wurden abpipettiert und in einer Glasschale auf dem Wasserbad bis zur Trockene und Gewichtskonstanz eingedampft. Der so gefundene Substanzverlust der Wolle (das Gewicht des Schalenrückstands) diente dann bei den folgenden Färbeversuchen zur Berechnung des „korrigierten Schalenrückstandes".

Die Färbeversuche selbst wurden unter denselben Bedingungen wie die Extraktionsversuche unter Anwendung von etwa 5 % Farbstoff, berechnet auf die Wolle, durchgeführt. Der abgewogene Farbstoff wurde in 75 ccm Flüssigkeit gelöst und die Lösung nach Zusatz der Faser ebenso lange im Schliffkolben auf dem Wasserbad erwärmt, wie der Extraktionsversuch gedauert hatte. Nach dem Abkühlen wurden dann 25 ccm ($^1/_3$ der gesammten Flotte) der Flüssigkeit abpipettiert und auf dem Wasserbad eingedampft. Der Schalenrückstand bestand aus dem von der Faser nicht aufgenommenen Farbstoff vermehrt um den Extrakt der Faser. Wurde von seinem Gewicht das Gewicht des Faserextrakts abgezogen, so resultierte der sogenannte „korrigierte Schalenrückstand". Aus diesem korrigierten Schalenrückstand ließ sich dann leicht die von der Faser ausgenommene Farbstoffmenge berechnen. Er brauchte nur mit 3 multipliziert und dann von der aufgelösten Farbstoffmenge abgezogen zu werden.

2. Extraktionen der Wolle mit Alkohol, Benzol und wässrigem Pyridin.

Extraktion mit Alkohol. (Kochdauer 3 Stunden.)

	I.	II.
Wolleinwage:	2,5168 g	2,1464 g
Schalenrückstand: ($^1/_3$ der Gesamtmenge)	0,0096 g	0,0084 g

1 g Wolle verliert also durchschnittlich 0,0116 g Subst.

Extraktion mit Benzol. (Kochdauer 3 Stunden.)

	I.	II.
Wolleinwage:	2,2830 g	2,5720 g
Schalenrückstand: ($^1/_3$ der Gesamtmenge)	0,0022 g	0,0026 g

1 g Wolle verliert also durchschnittlich 0,0030 g Subst.

Extraktion mit wässrigem Pyridin 1 : 1. (Kochdauer 1 Stunde)

	I.	II.
Wolleinwage:	2,4846 g	1,8106 g
Schalenrückstand: ($^1/_3$ der Gesamtmenge)	0,0352 g	0,0240 g

1 g Wolle verliert also durchschnittlich 0,0414 g Sbst.

Eine Kochdauer von nur einer Stunde wurde deshalb gewählt, da bei dreistündigem Erhitzen der Substanzverlust der Wolle zu groß ausfallen würde.

3. Färbeversuch mit α-Oxy-anthrachinon in alkoholischer Lösung.

(Kochdauer 3 Stunden)

	I.	II.
Wolleinwage:	2,2410 g	2,5048 g
Farbstoffeinwage:	0,1308 g	0,1452 g
Schalenrückstand: ($^1/_3$ der Gesamtmenge)	0,0506 g	0,0570 g
Korrig. Schalenrückstand: ($^1/_3$ der Gesamtmenge)	0,0419 g	0,0470 g

Die aus diesen Daten berechneten Werte für die Farbstoffaufnahme fallen fast innerhalb der Versuchsfehler.

4. Färbeversuch mit β-Oxyanthrachinon in alkoholischer Lösung.

(Kochdauer 3 Stunden)

	I.	II.
Wolleinwage:	2,2646 g	1,5934 g
Farbstoffeinwage:	0,1130 g	0,0569 g
Schalenrückstand: ($^1/_3$ der Gesamtmenge)	0,0452 g	0,0240 g
Korrig. Schalenrückstand: ($^1/_3$ der Gesamtmenge)	0,0240 g	0,0178 g

Auch bei diesem Versuch ist die Farbstoffaufnahme minimal.

5. Färbeversuche mit Alizarin in alkoholischer Lösung.

(Kochdauer 3 Stunden)

Versuch mit 5% Alizarin.

	I.	II.
Wolleinwage:	2,1728 g	2,3934 g
Farbstoffeinwage:	0,1162 g	0,1222 g
Schalenrückstand: ($^1/_3$ der Gesamtmenge)	0,0438 g	0,0468 g
Korrig. Schalenrückstand: ($^1/_3$ der Gesamtmenge)	0,0354 g	0,0375 g

Farbstoffaufnahme I = 0,5% der Wolle u. 7,5% des Farbstoffs
Farbstoffaufnahme II = 0,5% „ „ „ 7,9% „ „

Versuch mit 10% Alizarin.

	I.	II.
Wolleinwage:	2,4536 g	2,6834 g
Farbstoffeinwage:	0,2520 g	0,2724 g
Schalenrückstand: ($^1/_3$ der Gesamtmenge)	0,0870 g	0,0948 g
Korrig. Schalenrückstand: ($^1/_3$ der Gesamtmenge)	0,0775 g	0,0844 g

Farbstoffaufnahme I = 0,8% der Wolle u. 7,7% des Farbstoffs
Farbstoffaufnahme II = 0,7% „ „ „ 7,1 „ „ „

Die Wolle wird durch Alizarin violett-rot gefärbt.

6. Färbeversuch mit Chinizarin in alkoholischer Lösung.

(Kochdauer 3 Stunden)

	I.	II.
Wolleinwage:	2,3062 g	2,4894 g
Farbstoffeinwage:	0,1214 g	0,1234 g
Schalenrückstand: ($^1/_3$ der Gesamtmenge)	0,0480 g	0,0492 g
Korrig. Schalenrückstand: ($^1/_3$ der Gesamtmenge)	0,0391 g	0,0396 g

Farbstoffaufnahme I = 0,2 % der Wolle u. 3,5 % des Farbstoffs.
Farbstoffaufnahme II = 0,2 % „ „ „ 3,7 % „ „

Durch das Chinizarin wird die Wolle nur schwach rosa gefärbt.

7. Färbeversuche mit 4-Oxy-1-phenyl-azonaphtalin.

Versuch in benzolischer Lösung.

(Kochdauer 3 Stunden)

	I.	II.
Wolleinwage	2,4590 g	1,3396 g
Farbstoffeinwage:	0,1230 g	0,0600 g
Schalenrückstand: ($^1/_3$ der Gesamtmenge)	0,0450 g	0,0224 g
Korrig. Schalenrückstand: ($^1/_3$ der Gesamtmenge)	0,0425 g	0,0211 g

Eine Farbstoffaufnahme findet nicht statt.

Versuch in einer Lösung von wässrigem Pyridin 1 : 1.

(Kochdauer 1 Stunde)

	I.	II.
Wolleinwage:	2,4208 g	2,2850 g
Farbstoffeinwage:	0,1294 g	0,1106 g
Schalenrückstand: ($^1/_3$ der Gesamtmenge)	0,0675 g	0,0597 g
Korrig. Schalenrückstand: ($^1/_3$ der Gesamtmenge)	0,0341 g	0,0282 g

Farbstoffaufnahme I = 1,1 % d. Wolle u. 20,9 % des Farbstoffs.
Farbstoffaufnahme II = 1,1 % „ „ „ 23,6 % „ „

Nach dem Versuch hat die Wolle eine hellbraune Farbe angenommen.

8. Färbeversuch mit 2-oxy-1-phenyl-azonaphtalin in wässrigem Pyridin 1 : 1.

(Kochdauer 1 Stunde)

	I.	II.
Wolleinwage:	2,5246 g	2,4480 g

Farbstoffeinwage:	0,1388 g	0,1114 g
Schalenrückstand:	0,0770 g	0,0674 g
($^1/_3$ der Gesamtmenge)		
Korrig. Schalenrückstand:	0,0422 g	0,0336 g
($^1/_3$ der Gesamtmenge)		

Farbstoffaufnahme I = 0,5% der Wolle u. 8,9% des Farbstoffs
Farbstoffaufnahme II = 0,4% „ „ „ 9,4% „ „

Die Wolle sieht nach der Färbung gelb aus.

B. Versuche mit Seide.

Zu den Versuchen dienten entbastete Seidensträngchen, die mir ebenfalls von der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Werk Leverkusen, überlassen wurden. Der Wassergehalt von 2 Proben wurde durch einstündiges Erhitzen auf 135° festgestellt.

2,0654 g Seide verl. bei 135° 0,1524 g an Gew. = 7,38% H_2O
2,0078 g „ „ „ 135° 0,1494 g „ „ = 7,44% „

Die Färbeversuche mit Seide wurden in der gleichen Art wie die mit Wolle ausgeführt.

1. Extraktionen der Seide mit Alkohol und wässrigem Pyridin.

Extraktion mit Alkohol (Kochdauer 3 Stunden).

	I.	II.
Seideneinwage:	2,4250 g	2,2758 g
Schalenrückstand:	0,0152 g	0,0132 g
($^1/_3$ der Gesamtmenge)		

1 g Seide verliert also durchschnittlich 0,0182 g Subst.

Extraktion mit wäßrigem Pyridin 1 : 1.

(Kochdauer 1 Stunde).

	I.	II.
Seideneinwage:	2,3140 g	2,3404 g
Schalenrückstand:	0,0206 g	0,0222 g
($^1/_3$ der Gesamtmenge).		

1 g Seide verliert also durchschnittlich 0,0276 g Subst.

2. Färbeversuch mit α-Oxyanthrachinon in alkoholischer Lösung.

(Kochdauer 3 Stunden.)

	I.	II.
Seideneinwage:	2,3044 g	2,1888 g
Farbstoffeinwage:	0,1250 g	0,1126 g
Schalenrückstand:	0,0544 g	0,0492 g
($^1/_3$ der Gesamtmenge)		
Korrig. Schalenrückstand:	0,0404 g	0,0359 g
($^1/_3$ der Gesamtmenge)		

Farbstoffaufnahme I = 0,2 % der Seide u. 3,1 % d. Farbstoffs
Farbstoffaufnahme II = 0,2 % „ „ u. 4,2 % d. „

Die berechneten Werte für die Farbstoffaufnahme liegen fast innerhalb der Versuchsfehler. Eine wesentliche Farbstoffaufnahme findet also nicht statt.

3. Färbeversuch mit β-Oxyanthrachinon in alkoholischer Lösung.

(Kochdauer 3 Stunden.)

	I.	II.
Seideneinwage:	2,3566 g	2,3128 g
Farbstoffeinwage:	0,1192 g	0,1032 g
Schalenrückstand:	0,0480 g	0,0434 g
($^1/_3$ der Gesamtmenge)		
Korrig. Schalenrückstand:	0,0337 g	0,0294 g
($^1/_3$ der Gesamtmenge)		

Farbstoffaufnahme I = 0,8 % der Seide u. 15,1 % des Farbstoffs
Farbstoffaufnahme II = 0,7 % „ „ u. 14,6 % „ „

Nach dem Versuch sieht die Seide hellgelb aus.

4. Färbeversuch mit 4-Oxy-1-phenyl-azonaphtalin in wässrigem Pyridin 1 : 1.

(Kochdauer 1 Stunde.)

	I.	II.
Seideneinwage:	2,2456 g	2,2521 g

Farbstoffeinwage:	0,1206 g	0,1232 g
Schalenrückstand:	0,0586 g	0,0593 g
($^1/_3$ der Gesamtmenge)		
Korrig. Schalenrückstand:	0,0379 g	0,0386 g
($^1/_3$ der Gesamtmenge)		

Farbstoffaufnahme I = 0,3% der Seide u. 5,7% des Farbstoffs
Farbstoffaufnahme II = 0,3% „ „ u. 6,1% „ „

5. Färbeversuch mit 2-Oxy-1-phenyl-azo-naphtalin in wässrigem Pyridin 1:1.

(Kochdauer 1 Stunde.)

	I.	II.
Seideneinwage:	2,3136 g	2,2850 g
Farbstoffeinwage:	0,1206 g	0,1134 g
Schalenrückstand:	0,0598 g	0,0572 g
($^1/_3$ der Gesamtmenge)		
Korrig. Schalenrückstand:	0,0385 g	0,0362 g
($^1/_3$ der Gesamtmenge)		

Farbstoffaufnahme I = 0,2% der Seide u. 4,2% des Farbstoffs
Farbstoffaufnahme II = 0,2% „ „ u. 4,2% „ „

Lebenslauf.

Ich, Kurt Quehl, evangelischer Konfession, wurde am 8. Juli 1904 zu Greiz als Sohn des damaligen Färbereileiters und jetzigen Vertreters der I.-G. Farbenindustrie A.-G. Paul Quehl geboren. Im März 1924 bestand ich am Reform-Realgymnasium zu Gera die Reifeprüfung.

Zunächst widmete ich mich in Berlin im Sommer-Semester 1924 dem Studium der Volkswirtschaft. Darauf studierte ich an den Universitäten Jena (Winter-Semester 1924/25 bis Sommer-Semester 1926) und Bonn (Winter-Semester 1926/27 bis Sommer-Semester 1927) Chemie. Mein erstes Verbandsexamen bestand ich im Oktober 1926 in Jena, das zweite legte ich im November 1927 in Bonn ab.

Auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. P. Pfeiffer begann ich dann im November 1927 vorliegende Doktorarbeit, die ich im Februar 1929 zum Abschluß brachte. Am 14. Mai 1929 legte ich die mündliche Promotionsprüfung ab.